

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/43449 A1(51) 国際特許分類: H05B 33/22, 33/14, C09K 11/06,
C07D 311/96, 471/04, 405/14, 409/14, 413/14, 417/14,
407/14, 335/12, 235/02, 221/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10214

(22) 国際出願日: 2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-3571292000 年 11 月 24 日 (24.11.2000) JP
特願 2001-173610 2001 年 6 月 8 日 (08.06.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富永 剛

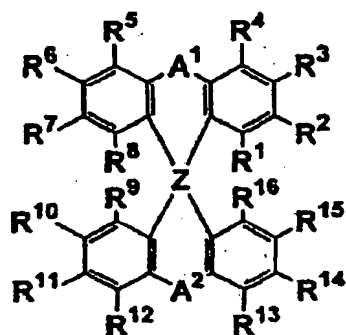
(TOMINAGA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒520-2152 滋賀県
大津市月輪3丁目57番1号203号室 Shiga (JP). 北澤
大輔 (KITAZAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀
県大津市園山2丁目5番A12-32 Shiga (JP). 槇山 暁
(MAKIYAMA, Aki) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市
園山1丁目1番1号 東レ株式会社 厚生センター Shiga
(JP). 小濱 亨 (KOHAMA, Akira) [JP/JP]; 〒520-0834
滋賀県大津市御殿浜19番34号 Shiga (JP).(74) 代理人: 佐藤謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県
大津市園山1丁目1番1号 株式会社 東レアイ・ピー
イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

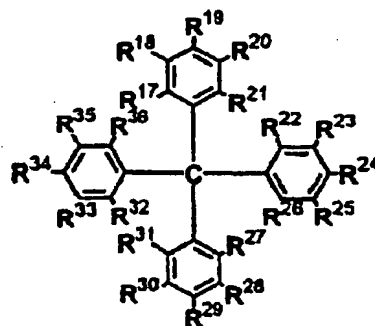
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND LUMINESCENT ELEMENT COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 発光素子材料およびそれを用いた発光素子



(1)



(2)

(57) Abstract: A luminescent element which comprises an anode, a cathode, and a luminescent substance interposed therebetween and which luminesces upon reception of electric energy, characterized by having at least one of the following compounds (a) to (d): a compound having 1,7-phenanthroline skeletons, a benzoquinoline derivative, a spiro-compound represented by the general formula (1), and a tetraphenylmethane derivative represented by the general formula (2).

[続葉有]

WO 02/43449 A1



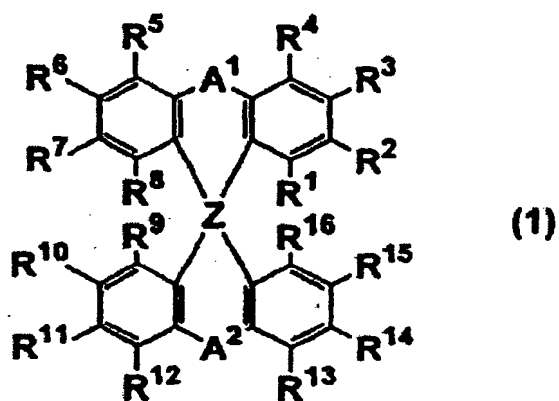
(57) 要約:

本発明の発光素子は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が下記 (a) ~ (d) で示された化合物の少なくとも1種を有することを特徴とする発光素子に関する。

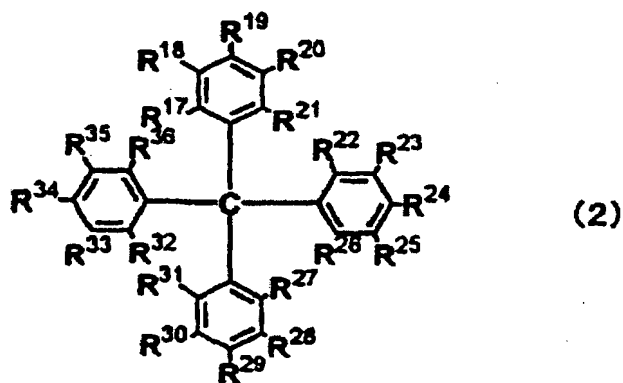
(a) 1,7-フェナントロリン骨格を複数備有する化合物

(b) ベンゾキノリン誘導体

(c) 一般式 (1) で表されるスピロ系化合物



(d) 一般式 (2) で表されるテトラフェニルメタン誘導体



明 細 書

発光素子材料およびそれを用いた発光素子

5 技術分野

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などに利用可能な発光素子および発光素子材料に関する。

10

背景技術

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

15

この研究は、コダック社の C. W. Tang らが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来 (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である 8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極として Mg:Ag を順次設けたものであり、10V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m² の緑色発光が可能であった。

20

この有機積層薄膜発光素子の構成は、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものがある。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上する。これらを用いた素子構成の例は、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／発光層／電子輸送層／陰極などが挙げられる。

25

しかし、従来の発光材料、正孔輸送材料、電子輸送材料は耐久性に劣るものが多く、長時間の通電による素子からの発熱により結晶化し、素子寿命が短くなってしまう。

特に電子輸送材料は、数少ない既存材料を用いても、発光材料と相互作用を
5 起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が短い等の問題があった。米国特許 5 3 9 3 6 1 4 号には特定のフェナントロリン誘導体を電子輸送材料に用いているが、高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、薄膜が白濁化する問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良い
10 特性を示すものとして、キノリノール金属錯体やベンゾキノリノール金属錯体があるが、これらはこの材料自身に高い青緑～黄色での発光能力があるために、電子輸送材料として用いた際に、これらの材料自身の発光が混在して色純度が悪化する。

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、発光効率が
15 高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とする。

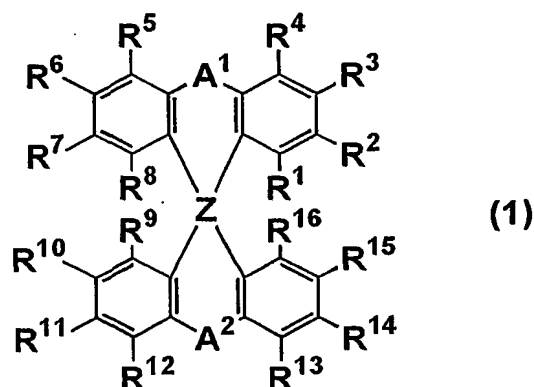
発明の開示

本発明の発光素子は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が下記 (a) ～ (d) で示された化合物の
20 少なくとも 1 種を有することを特徴とする発光素子に関する。

(a) 1, 7-フェナントロリン骨格を複数個有する化合物

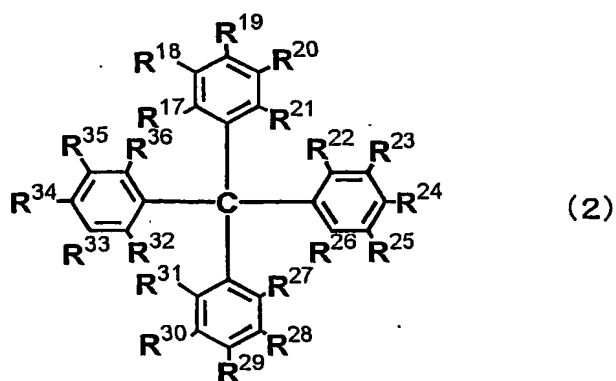
(b) ベンゾキノリン誘導体

(c) 一般式 (1) で表されるスピロ系化合物



A^1 , A^2 はそれぞれ単結合、置換あるいは無置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル鎖、ケトン鎖、置換あるいは無置換のアミノ鎖の中から選ばれる。ただし $A^1 \neq A^2$ である。Z は炭素、ケイ素を表す。R¹ ~ R¹⁶ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

(d) 一般式 (2) で表されるテトラフェニルメタン誘導体

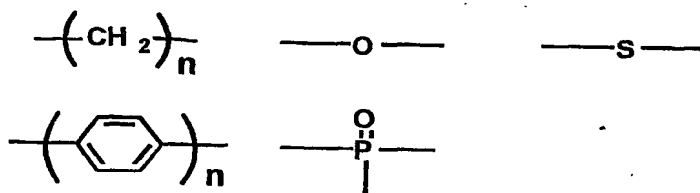


R¹⁷ ~ R³⁶ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、

- アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^{17} \sim R^{36}$ のうち少なくとも1つは一般式(3)で表される置換基から選ばれる。



- Xは単結合もしくは下記から選ばれ、Arは縮合芳香環、複素芳香環を表す。
Xがリンオキサイドの場合はArは芳香族炭化水素、複素芳香環を表す。



発明を実施するための最良の形態

- 本発明の電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層であり、電子注入効率がよく、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

本発明の電子輸送層を構成する材料は分子量が400以上の有機化合物である。分子量が400より小さい有機化合物では電子輸送層が熱的に不安定で結晶化しやすくなり、長時間の通電に対して安定な発光が得られない。さらに

好ましくは600以上である。

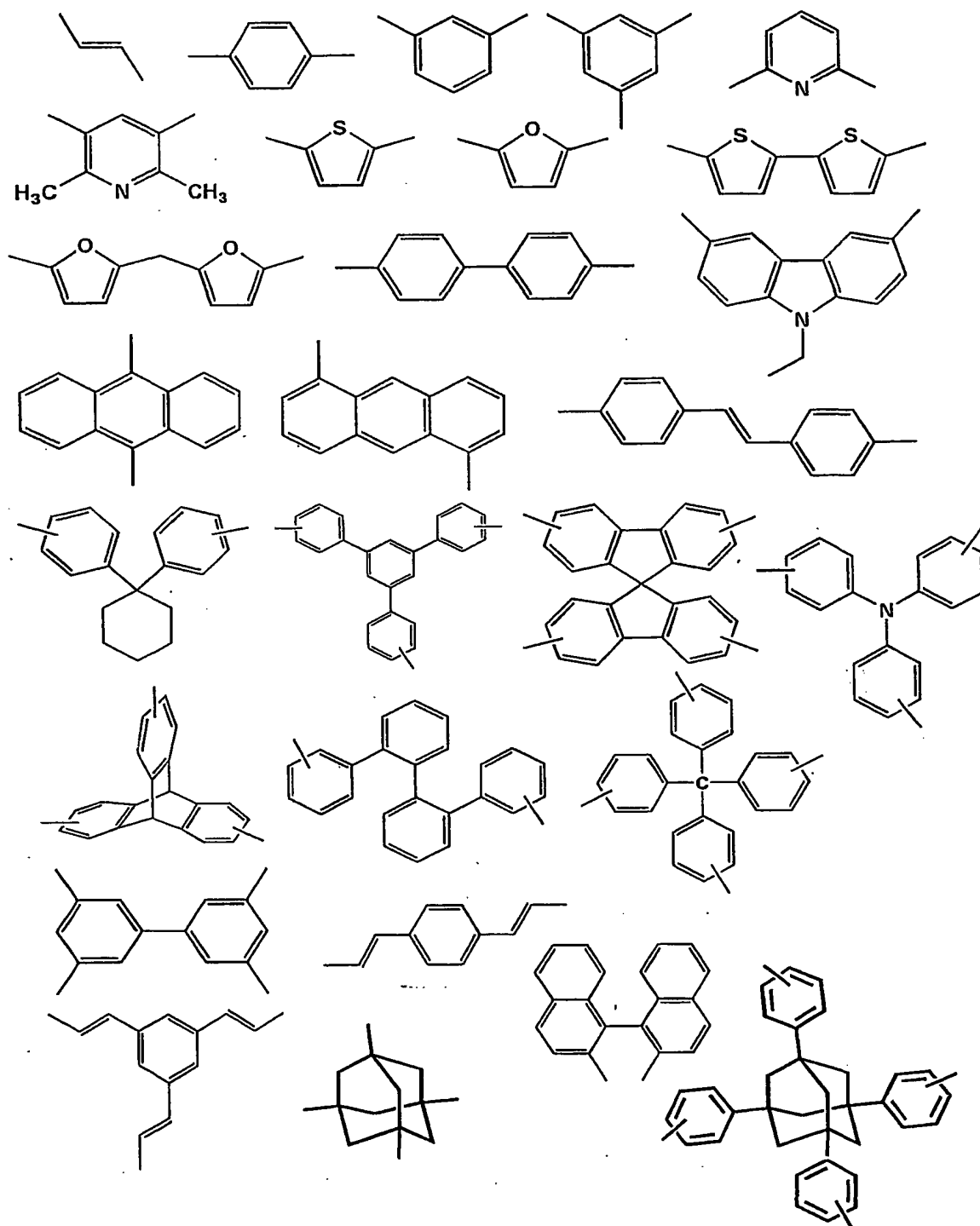
本発明の電子輸送層を構成する材料は、ガラス転移温度が90℃以上であり、より好ましくは120℃以上であり、さらに好ましくは150℃以上である。また、冷結晶化温度が高い化合物を有する膜は結晶化しにくく、冷結晶化温度
5 が140℃以上であることが好ましく、より好ましくは170℃以上、さらに好ましくは200℃以上である。さらに、冷結晶化温度が観測されない化合物であることが好ましい。ここでいう観測されないとは、試料のガラス転移温度や冷結晶化温度を測定する際に、ある一定の速度で試料を昇温したときに明らかな冷結晶化温度が得られないことを意味する。尚、ガラス転移温度や冷結晶
10 化温度は粉末試料を用いて、温度変調DSC法による示差走査熱量計で測定した。

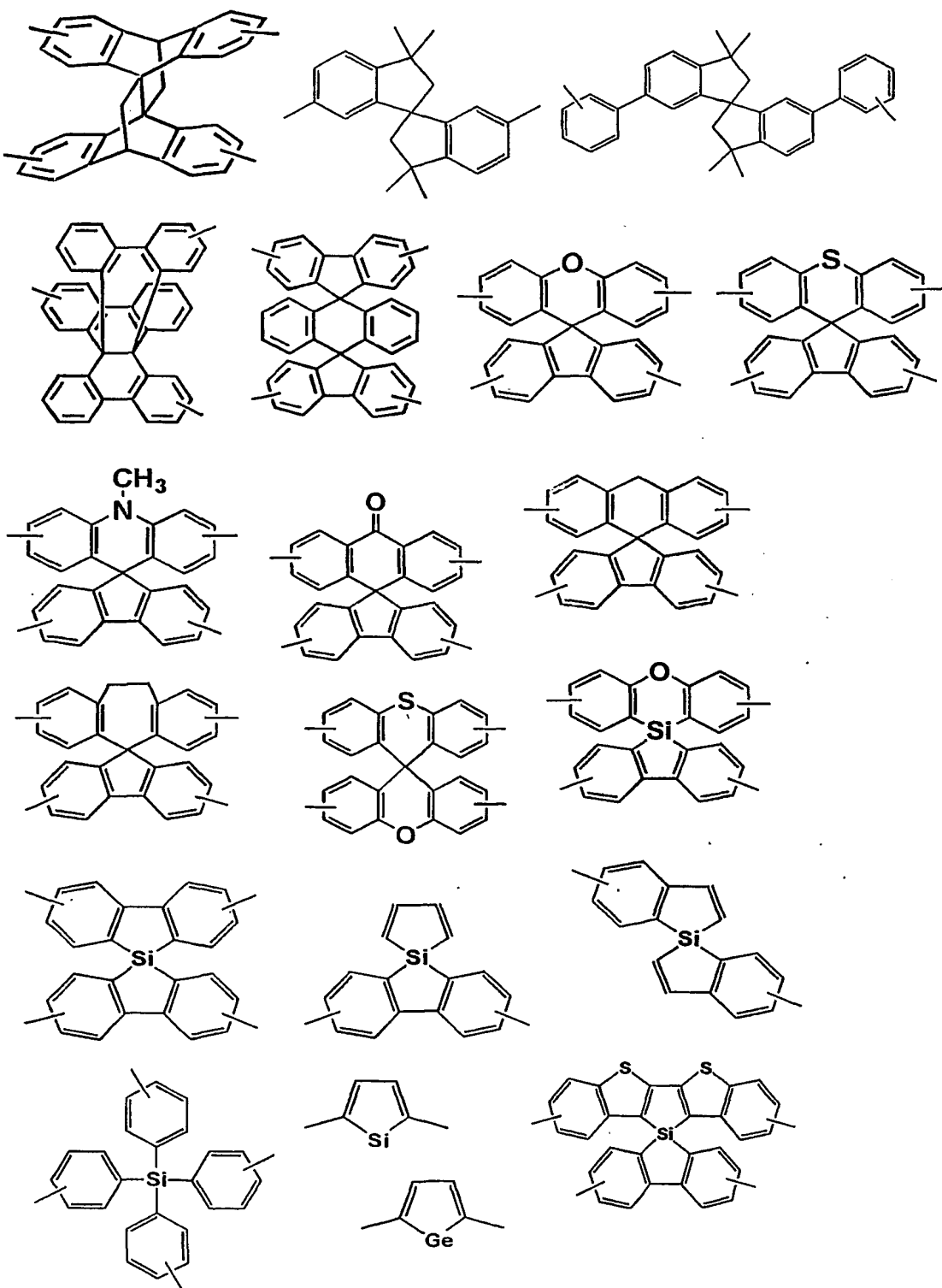
さらに、本発明の電子輸送層を構成する材料のイオン化ポテンシャルは、5.9 eV以上である。イオン化ポテンシャルが5.9 eV以上であれば、陽極より注入された正孔が発光層内で再結合せずに陰極側に流れるのを効率良く阻
15 止できることができ、発光効率を向上させる。さらに、電子輸送層自体が発光しないため、発光層のみからの高色純度発光が得られる。より好ましくは6.0 eV以上である。尚、イオン化ポテンシャルの絶対値は、測定方法により異なるが、本発明ではITOガラス基板上に蒸着した薄膜を用い、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置（AC-1、理研計器(株)製）で測定した。

さらに、本発明の電子輸送層は、そのイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルよりも0.1 eV以上大きいことが好ましい。隣接する電子輸送層と発光層との間で、発光層とのイオン化ポテンシャル差が0.1 eV以上であれば、陽極より注入された正孔が発光層内で再結合せずに陰極側に流れるのを効率良く阻止できる。高温下での動作環境の点から、より好ましくは0.
20 15 eV以上であり、さらに好ましくは0.2 eV以上である。尚、本発明におけるイオン化ポテンシャルの差は、上記の測定方法を用い、各層の単独層のイオン化ポテンシャル値から算出している。また、イオン化ポテンシャル値は試料の状態により変化する。従って、発光層や電子輸送層が2種以上の材料からなる混合層の場合には、その混合層のイオン化ポテンシャル値を測定する。

- 電子輸送層を構成する有機化合物としては、電子輸送能を有する母骨格を複数個含み、複数の母骨格が連結基により連結されていることが好ましい。電子輸送能を有する母骨格としてはフェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格が好ましい。フェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格は電子輸送能に加え、高いイオン化ポテンシャルが得られる。また、フェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格だけでは電子輸送能力が不足している場合、フェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格にビニル基、カルボニル基、カルボキシ基、アルデヒド基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホン、リンオキサイドなどの電子輸送能を有する官能基を有しても良く、この中ではリンオキサイドが好ましい。

フェナントロリン骨格を連結する連結基は、共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環を含んだ連結基が好ましく、具体的には次に示すものが挙げられる。





また用いる連結基は1種類でもこれらを混合したものでも良い。

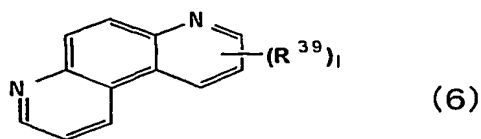
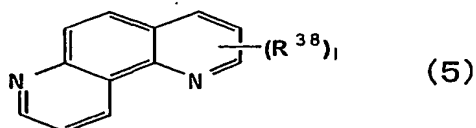
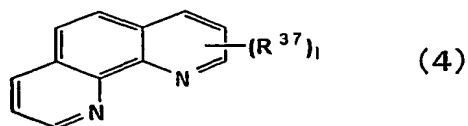
これらの連結基は、市販のものを入手したり、常法に従って合成することができるが、いくつかの骨格の具体例を以下に記す。

9, 9'-スピロビフルオレン骨格の合成は、J. Am. Chem. Soc., vol. 52 (1930) の第 2881 頁、米国特許 5840217 号の「EXAMPLES A. Starting compounds a) Synthesis of 9,9'-spirobifluorene」などが挙げられる。2-ブロモビフェニルを THF 中で金属マグネシウムを用いてグリニャール化し、次いで室温から 50℃ で、9-フルオレノンと反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸に少量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理する。

9, 9'-スピロビ(9H-9-シラフルオレン)骨格の合成は、参考文献として J. Am. Chem. Soc., vol. 80 (1958) の第 1883 頁などが挙げられる。2, 2'-ジブロモビフェニルをエーテル中で金属リチウムと反応させ、次いで所定の温度で、テトラクロロシランと反応させ、常法で処理し得ることができる。

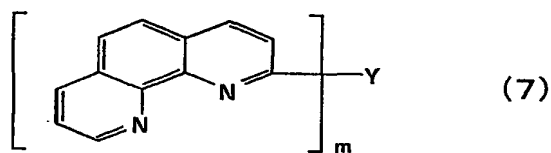
ヘキサベンゾプロペラン骨格の合成は、参考文献として Liebigs Ann. Chem., vol. 749 (1971) の第 38 頁などが挙げられる。9-フルオレノンを亜りん酸トリエチルと反応させ、メタノールで処理してスピロケトン化合物を得る。次にエーテル中のスピロケトン化合物に 2-ブロモビフェニルのリチオ体を所定の温度で反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸およびメタンスルホン酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し得ることができる。

本発明におけるフェナントロリン骨格とは、一般式 (4) ~ (6) が挙げられる。



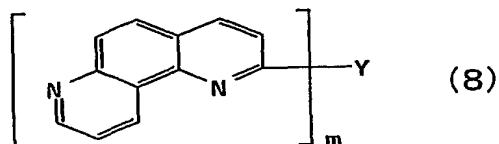
一般式(4)～(6)の $R^{37} \sim R^{39}$ は、フェナントロリン骨格において連結に使われる位置以外の任意の位置に修飾される置換基を表し、具体的には水素、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル、ノルボルニルなどのシクロアルキル基、ベンジル基などのアラルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などのシクロアルケニル基、メトキシ基などのアルコキシ基、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたアルキルチオ基、フェノキシ基などのアリールエーテル基、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたアリールチオエーテル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリール基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、トリメチルシリル基などのシリル基、エーテル結合を介したケイ素を有する基であるシロキサニル基、隣接置換基との間の環構造から選ばれ、これらは無置換でも置換されていても良い。lは1～8の整数を示す。置換基が複数有る場合には、各置換基は同じでも異なっても良い。

フェナントロリンが母骨格である例は一般式(4)を基本骨格とした場合に一般式(7)のような構造があげられる。



ここで、Yは上記に示された連結基であり、mは2以上の自然数を表す。

本発明における1,7-フェナントロリン骨格を複数個有する化合物とは、上記フェナントロリン骨格の一般式(5)を母骨格とした場合であり、一般式(8)のような構造が例としてあげられる。



ここで、Yは上記に示された連結基であり、mは2以上の自然数を表す。

本発明の1,7-フェナントロリン骨格を複数個有する化合物は青色蛍光を有しており、発光層を形成する化合物としても用いることができる。

- 5 連結基へのフェナントロリン母骨格の導入としては、アセチル基のような反応性置換基を導入した後、フェナントロリン環を形成する方法や、ヨード基やブロモ基などの反応性置換基を導入した後、フェナントロリン環を付加する方法があげられる。

10 アセチル基の導入法は、一般的かつ簡便なフリーデル・クラフツのアシル化があげられる。参考文献としては、米国特許5840217号の「EXAMPLE S A.Starting compounds f」9,9'-spirobifluorene-2,2'-dicarboxylic acid from 9,9'-spirobifluorene via 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene」や Helvetica Chimica Acta, vol.52(1969)第1210頁「Experimenteller Teil 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene(IV)」などがあげられる。連結基を1,2-ジクロロエタン
15 中で50℃で塩化アセチルと塩化アルミニウムと反応させ、常法で処理し、アセチル基を導入することができる。

アセチル基からのフェナントロリン骨格の導入法は、参考文献として Tetrahedron Letters, vol.40(1999).第7312頁スキームや J.Org.Chem.1996,61.第302頁「2-Phenyl-1,10-phenanthroline」、Tetrahedron Letters, vol.23(1982).第5291頁～第5294頁などがあげられる。連結基のアセチル体をジ
20 オキサン中で60℃で8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒドなどの対応するキノリン誘導体、水酸化カリウムと反応させ、常法で処理する方法である。

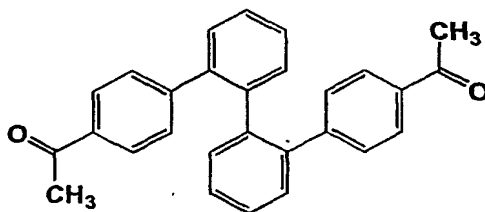
ヨード基の導入は、参考文献として、日本化学雑誌92巻11号(1971)第1023頁「1,1-1-メチルナフタリンのヨウ素化」や Tetrahedron Letters, vol.38(1997)の第1487頁などがあげられる。連結基を80%酢酸中

で 80℃でヨウ素と過ヨウ素酸 2 水和物と反応させ、常法で処理するか、あるいは四塩化炭素中で 50℃乃至 60℃でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

- 5 ブロモ基の導入は、参考文献として、米国特許 5 8 4 0 2 1 7 号の「EXAMPLES A.Starting compounds a)Synthesis of 9,9'-spirobifluorene」Angew. Chem.Int.Ed.Engl.25(1986)No.12 の第 1 0 9 8 頁などがあげられる。連結基を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、ブロモ基を導入することができる。

- 10 ヨード基、ブロモ基からのフェナントロリン骨格の導入としては、連結基のヨード体またはブロモ体を金属リチウムでリチオ化し、次いで対応する無水フェナントロリンと反応させて、水、二酸化マンガンで処理する方法がある。

- さらに、連結基へのフェナントロリン骨格の導入は、上記のようにまず連結基を合成し、そこに反応性置換基を導入する方法だけでなく、連結基を合成する際に反応性置換基を含んだ原料を用いることにより、反応性置換基が導入された連結基を直接得てもよい。例えば、下記に示すアセチル基を導入した連結基の合成については、2, 2'-ジブロモビフェニルに 4-アセチルボロン酸を鈴木カップリング(参考文献: Chem.Rev.,vol.95(1995)の第 2 4 5 7 頁)の条件で反応させることにより得ることができる。
- 15



- 20 発光層および電子輸送層を構成する有機化合物は、昇華性を有する化合物であることが好ましい。ここでいう昇華性とは、真空中で加熱したときに分解することなく揮発し、薄膜形成が可能であるという意味である。本発明の発光素子は積層構造であるため、昇華性を有する有機化合物であれば真空蒸着法などのドライプロセスを用いて容易に積層構造が形成できる。また、発光層内にドーピング層を形成する場合、ホスト材料との共蒸着法や、ホスト材料と予め混
- 25

ーピング層を形成する場合、ホスト材料との共蒸着法や、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着する方法によって、制御性に優れたドーピング層が形成できる。さらに、マトリクスやセグメント方式で表示するディスプレイでは、所望のパターン化された発光を得る必要があるが、昇華性を有する有機化合物はドライプロセスで容易にパターニングできる。

本発明の電子輸送層は上記有機化合物一種のみに限る必要はなく、複数の材料を混合あるいは積層してもよい。但し、積層の場合には上記パラメータを満たすのは発光層と隣接する層の一層でよい。さらに、電子輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上などの目的で、電子輸送能がない有機化合物や無機化合物、金属錯体を電子輸送材料に添加して電子輸送層を形成しても良い。

発光層とは実際に発光物質が形成される層であり、発光材料は1種類の有機化合物のみから構成されてもよいし、2種以上の有機化合物からなる混合層でもよい。発光効率、色純度および耐久性の向上の点からは2種以上の有機化合物から構成される方が好ましい。2種以上の有機化合物の組み合わせは、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせを挙げることができる。この場合、ホスト材料は発光層の薄膜形成能および電荷輸送能を主に担い、一方のドーパント材料は発光能を主に担い、その発光機構にはエネルギー移動型とキャリアトラップ型がある。エネルギー移動型では、両極より注入された電荷がホスト層内で再結合して、ホスト材料が励起され、励起ホスト材料からドーパント材料にエネルギー移動が起こり、最終的にドーパント材料からの発光を得る。キャリアトラップ型ではホスト層中を移動してきたキャリアが直接ドーパント材料上で再結合し、励起されたドーパントが発光する。いずれも発光能を担うドーパント材料に、溶液状態で高色純度、高光量子収率のものをを用いると、高色純度、高効率の発光を得ることができる。さらに、ドーパント材料の添加により、膜の母体であるホスト層の膜質が、結晶性低減の方向に働くことがあり、この場合には耐久性も向上する。

このようなホスト材料とドーパント材料の組み合わせを用いる場合、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていてもよい。

さらに、ドーパント材料は積層されていても、分散されていてもよい。

単独で発光層を形成する場合の有機化合物、あるいはホストおよびドーパント材料の組み合わせにおけるホスト材料は、アントラセンやピレン、ペリレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、5 ピリミジン、チオフェン、チオキサンテンなどの複素環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、などのキノリノール金属錯体、ベンゾキノリノール金属錯体、ビピリジン金属錯体、ローダミン金属錯体、アゾメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、10 ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールなどのベンズアゾール誘導体およびその金属錯体、15 トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体などのアミン誘導体、メロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体などのりん光材料、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体などがある。

ドーパント材料としては、アントラセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンなどのクマリン誘導体、20 ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、マグネシウムフタ25 ロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ローダミン誘導体、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、チオキサンテン誘導体、シアニン色素誘導体、フルオレセイン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリリウム誘導

体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フェノキサジン誘導体、フェノキサゾン誘導体、チアジアゾロピレン誘導体、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム錯体、トリス（２－フェニルピリジル）イリジウム錯体、
5 トリス〔２－（２－チオフェニル）ピリジル〕イリジウム錯体、トリス〔２－（２－ベンゾチオフェニル）ピリジル〕イリジウム錯体、トリス（２－フェニルベンゾチアゾール）イリジウム錯体、トリス（２－フェニルベンゾオキサゾール）イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス（２－フェニルピリジル）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス〔２－（２－チオフェニル）ピリジル〕イリジウム錯体、ビス〔２－（２－ベンゾチオフェニル）ピリジル〕（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス（２－フェニルベンゾチアゾール）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、ビス（２－フェニルベンゾオキサゾール）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、
10 ビスベンゾキノリン（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、白金ポルフィリン錯体などのりん光材料がある。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いても良い。

さらに、膜質変化あるいは過剰なキャリアをトラップさせて耐久性を向上させるため、発光能は担わずに、ドーパント材料を添加する場合もある。この場合のドーパント材料には、種々の有機および無機化合物の中からホスト材料に見合ったものが選ばれる。またドーピング条件については上記と同様である。
20

本発明の発光素子は、正孔および電子が発光層内で効率よく再結合させる目的から、陽極と発光層の間にさらに正孔輸送層を有することが好ましい。正孔輸送層とは陽極から正孔が注入され、さらに正孔を輸送する層である。正孔輸送性材料は、 N, N' －ジフェニル－ N, N' －ビス（３－メチルフェニル）－４，４’－ジフェニル－１，１’－ジアミン、 N, N' －ビス（１－ナフチル）－ N, N' －ジフェニル－４，４’－ジフェニル－１，１’－ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス（ N －アリルカルバゾール）またはビス（ N －アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ジスチリル誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニ
25

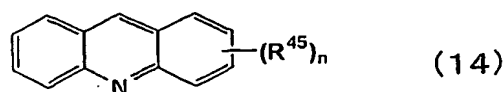
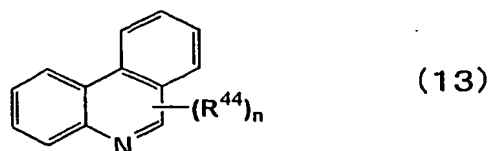
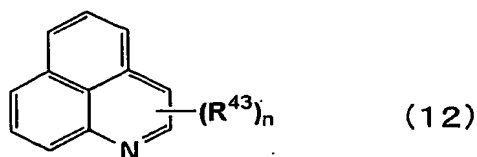
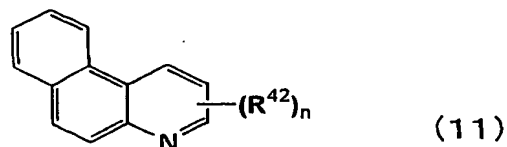
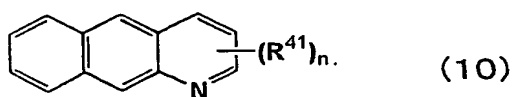
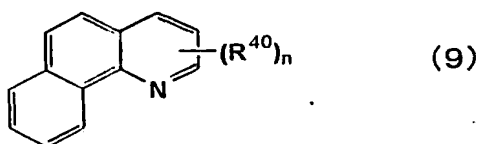
ン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどがある。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合、あるいは積層しても良い。さらに、正孔輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上などの目的で、正孔輸送能のない有機化合物や無機化合物、金属錯体を正孔輸送材料に添加して正孔輸送層を形成しても良い。

本発明において陽極は、光を取り出すために透明であればよく、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなどがある。ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板が存在しているので、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられる。また厚みは機械的強度を保つのに0.5mm以上あればよい。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法などがあげられる。

陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であればよい。陰極の材料は白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。

また有機層に微量のリチウムやマグネシウム、セシウム（真空蒸着の膜厚計表示で 1 nm 以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法も好ましく、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、または
 5 これら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどが挙げられる。

本発明におけるベンゾキノリン骨格とは、キノリンの任意の位置にベンゼン
 10 が縮合した骨格であり、一般式（9）～（14）が挙げられる。

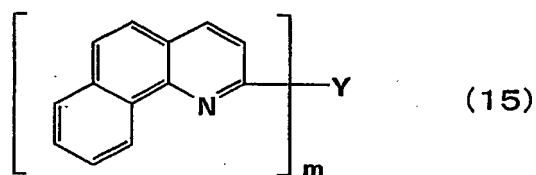


て連結に使われる位置以外の任意の位置に修飾される置換基を表し、フェナントロリン骨格の場合と同様である。n は 1 ～ 8 の整数を示し、置換基が複数有る場合には、各置換基は同じでも異なっても良い。

さらに、長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、ベンゾキノリン誘導体の中でも、ベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物をより好ましい例として挙げることができる。ベンゾキノリン骨格の説明については、上述したものと同様である。

また、高輝度発光を得るには電子輸送能が高い化合物を用いるのが好ましい。そこで、前記ベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物としては、複数のベンゾキノリン骨格が共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環、あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されている化合物がさらに好ましい。

ベンゾキノリンが母骨格であるときの具体例として、一般式 (9) を基本骨格とした場合に一般式 (15) のような構造があげられる。

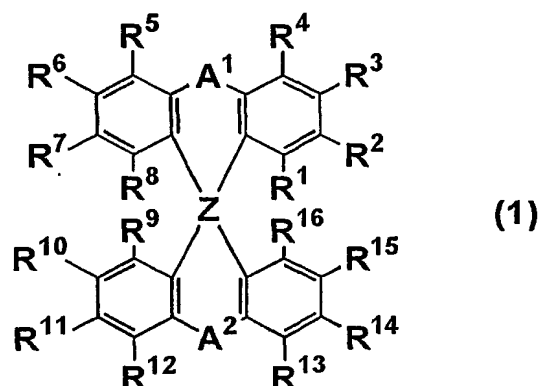


ここで、Y および m は一般式 (7) と同様である。

本発明のベンゾキノリン誘導体は、電子輸送能および正孔阻止能にすぐれることから電子輸送材料として用いることが好ましい。

本発明のベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物は、上述のフェナントロリン骨格と同様の方法で合成できる。連結基にアセチル基を導入した後、ナフタレン誘導体を反応させて、ベンゾキノリン環を形成する方法（参考文献：J. Org. Chem. 1996, 61, 第 3021 頁「1,3-Di(benzo)[h]quinolin-2-yl)benzene」）や、ヨード基やブロモ基などの反応性置換基を導入した後、ベンゾキノリン環を付加する方法があげられる。

本発明の発光素子に使用される、一般式(1)で表されるスピロ系化合物について説明する。



A¹、A²はそれぞれ単結合、置換あるいは無置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル鎖、ケトン鎖、置換あるいは無置換のアミノ鎖の中から選ばれる。ただしA¹ ≠ A²である。Zは炭素、ケイ素を表す。R¹ ~ R¹⁶は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

これらの置換基の内、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示す。シクロアルキル基はシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示す。アラルキル基はベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示す。アルケニル基はビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示す。シクロアルケニル基はシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示す。アルキニル基はアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示す。アルコキシ基は

メトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示す。アルキルチオ基はアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基はフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示す。アリールチオエーテル基はアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリール基はフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。複素環基はフリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示す。 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれの置換基も、無置換でも、さらに置換されていてもよい。ハロゲンハロゲンハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンはトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもよい。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもよい。シリル基はトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもよい。シロキサニル基はトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素を有する基を示し、これは無置換でも置換されていてもよい。隣接置換基との間に環構造を形成しても構わない。形成される環構造は無置換でも置換されていてもよい。

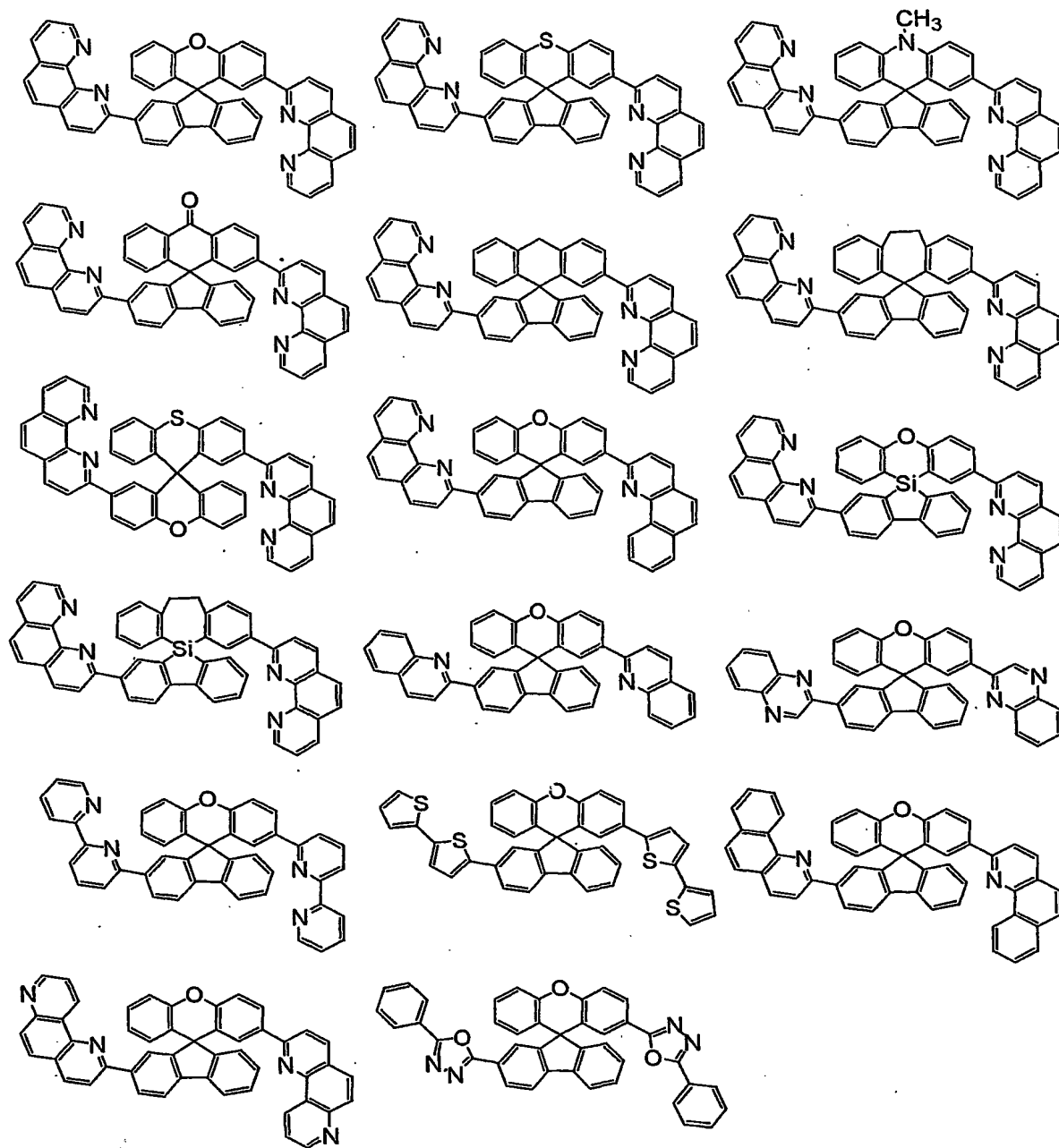
$R^1 \sim R^{16}$ の少なくとも一つに、正孔輸送性置換基、電子輸送性置換基、発光性置換基、薄膜形成性置換基などの機能性置換基が含まれることが望ましい。正孔輸送性置換基は、上述の正孔輸送材料骨格があげられ、これらの骨格は無置換でも置換されていてもよい。電子輸送性置換基は、フラン、ピロール、チオフェン、チオフェンジオキサイド、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリミドン、ピラジン、トリ

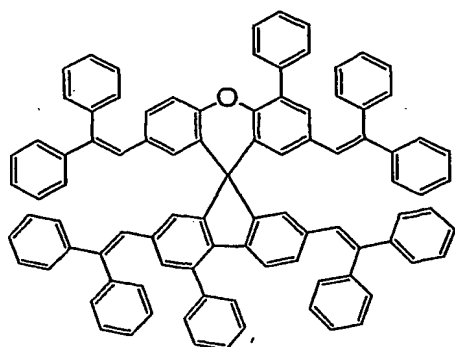
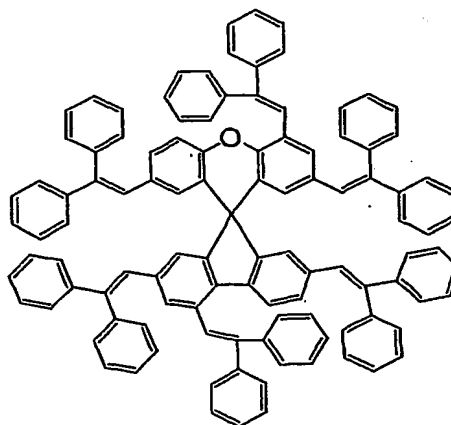
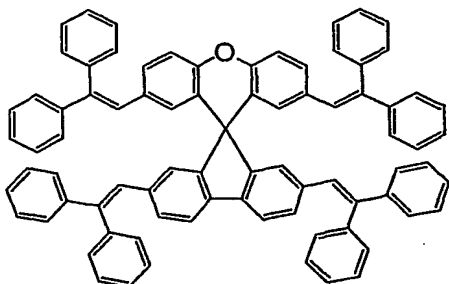
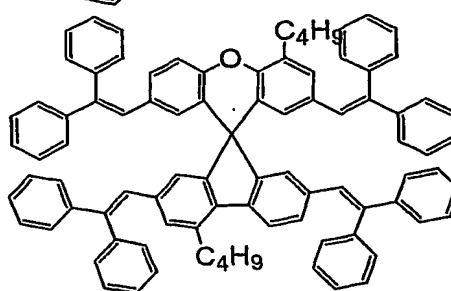
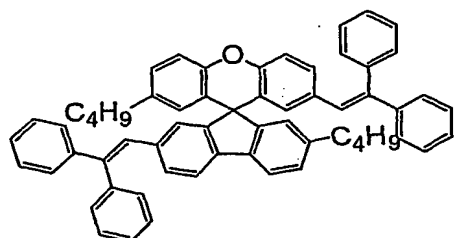
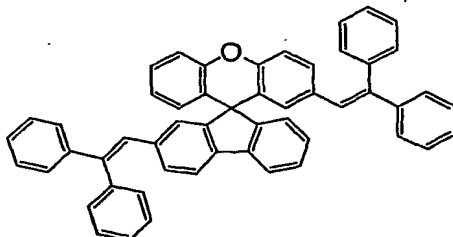
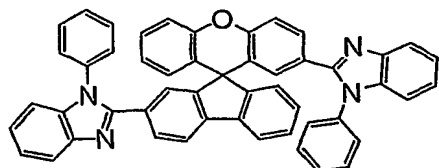
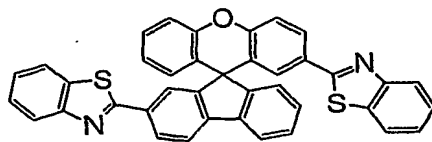
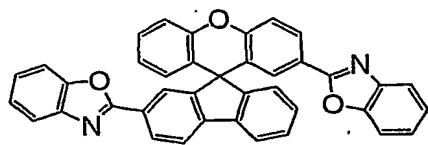
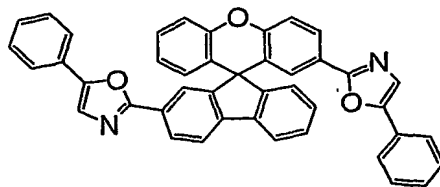
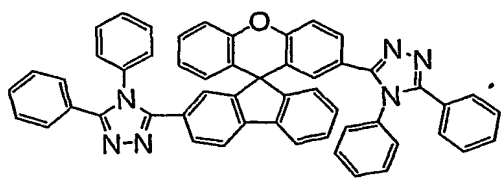
アジン、これらに縮合環が形成されたベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾチオフェンジオキサイド、ジベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、フェナンスロイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、ベンゾキノリン、キノキサリン、
5 キナゾリン、ナフチリジン、フェナンスリジン、フェナントロリン、イミダゾピリジン、フェナジンキノキサリンなどの芳香複素環やベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、スチレン、スチルベンなどの芳香族炭化水素、などの電子輸送材料骨格があげられ、これらの骨格は無置換でも置換されていてよい。発光性置換基は、上述の発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）骨格があげられ、これらの骨格は無置換でも置換されていてよい。
10 フルオレニル、フェナンスリル、アントラニル、ピレニル、ペリレニル等の縮合芳香環や、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル等のポリパラフェニレン誘導体、ジフェニルビニルなどが好適に用いられる。薄膜形成性置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリアルエーテル基などが好適に用いられる。
15 これらの機能性置換基の種類に応じて、本発明のスピロ系化合物は発光素子中の各層に用いることができる。

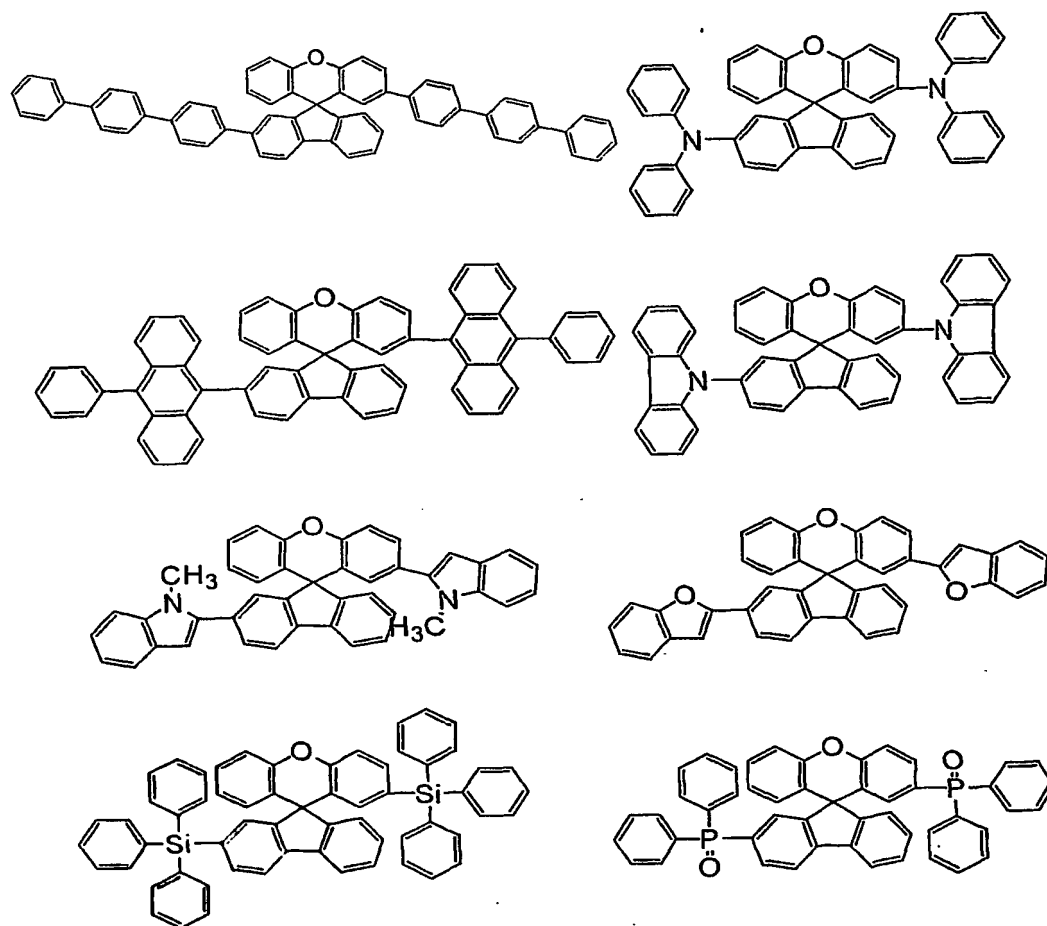
機能性置換基の数は、1つ以上4つ以下が好ましく、2つあるいは4つがより好ましく、2つがさらに好ましい。機能性置換基の位置は、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} が好ましく、 R^2 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{15} がより好ましく、 R^2 、 R^{10} がさらに好ましい。
20

Zは炭素が好ましく、 A^1 、 A^2 の一つは単結合が好ましい。 A^2 が単結合とすると、 A^1 は酸素、硫黄が好ましく、酸素がより好ましい。一般式(1)で表される化合物は立体的で非対称な中心骨格を有するので、結晶化を防ぎ、薄膜安定性に優れた化合物である。

25 上記のスピロ系化合物として、具体的には次のような構造があげられる。







一般式(1)で表される化合物の立体性非対称中心骨格の合成、立体性非対称中心骨格への機能性置換基の導入について、下記に説明する。

- 一般式(1)で示される立体性非対称中心骨格は9, 9'-スピロビフルオレンと同様に合成でき、9-フルオレノンの代わりに9-キサントンを用いてスピロキサントニフルオレンが得られ、9-チオキサントンを用いてスピロチオキサントニフルオレンが得られ、N-ブチル-アクリドンを用いてスピロ-N-ブチル-アクリジンフルオレンが得られ、アンスロンを用いてスピロジヒドロアントラセンフルオレンが得られ、さらにスペロンを用いてスピロジヒドロジベンゾシクロヘプタンフルオレンを得ることができる。

立体性非対称中心骨格への機能性置換基の導入は、直接でも良いが、まず反応性置換基を導入し、その後機能性置換基を導入する方法が好ましい。反応性置換基としては、ホルミル基、アセチル基、ヨード基、ブロモ基、アミノ基、

シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボン酸及びその誘導体、 α -ジケトンなどがあげられる。以下に、いくつかの反応性置換基について記すが、他の連結基に対しても同様の手法が適用できる。

アセチル基の導入法は、上述の通りであり、立体性非対称中心骨格を1, 2-ジクロロエタン中で50℃で塩化アセチルと塩化アルミニウムと反応させ、常法で処理し、アセチル基を導入することができる。塩化アセチルと塩化アルミニウムの当量を変えて、1～4置換体を得ることができる。

ヨード基の導入は、上述の通りであり、立体性非対称中心骨格を80%酢酸中で80℃でヨウ素と過ヨウ素酸2水和物と反応させ、常法で処理するか、あるいは四塩化炭素中で50℃乃至60℃でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

ブロモ基の導入は、上述の通りであり、立体性非対称中心骨格を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、ブロモ基を導入することができる。臭素の当量を変えて、1～4置換体を得ることができる。

その他の反応性置換基の導入についても常法に従って導入することができる。

反応性置換基を導入した後の連結基への機能性置換基の導入については、アセチル基からフェナントロリン基、ベンゾキノリル基、インドール基などの導入、ヨード基、ブロモ基からピリジル基、ビピリジル基、フェナントロリル基、ジフェニルエチレン基、ポリフェニレン基、*n*-ブチル基、ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基などの導入、カルボン酸およびその誘導体からアゾール類、ベンゾアゾール類、ジアゾール類、トリアゾール類などの複素環基の導入、 α -ジケトンやアミノ基からキノキサリンなどの複素環基の導入があげられるが特に限定されるものではない。以下に、導入例を示すが他の連結基に対しても同様の手法が適用できる。

フェナントロリル基の導入については、上述の通りであり、立体性非対称中心骨格のアセチル体をジオキサン中で60℃で8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒド、水酸化カリウムと反応させ、常法で処理する方法や、立体性

非対称中心骨格のヨード体またはブロモ体を金属リチウムでリチオ化し、次いで無水フェナントロリンと反応させて、水、二酸化マンガで処理する方法である。

5 ベンゾキノリル基の導入は、上述の通りであり、立体性非対称中心骨格のアセチル体をジオキサン中で60℃で1-アミノ-2-ナフタレンカルバルデヒド、水酸化カリウムと反応させ、常法で処理して導入することができる。

10 ジフェニルエチレン基の導入は、参考文献として、SPIE, vol.3797, 第317頁「2.1 Synthesis EM1」などがあげられる。立体性非対称中心骨格のブロモ体にジフェニルビニルボロン酸、炭酸ナトリウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム触媒を加え、水-トルエン中で100℃で反応させ、常法で処理し、ジフェニルビニル基を導入することができる。同様にポリフェニレンを導入することができる。

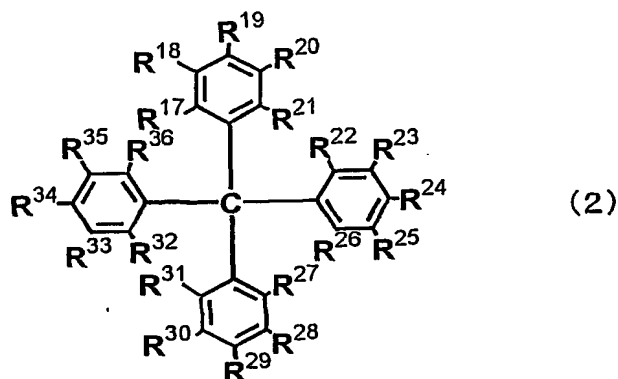
15 n-ブチル基の導入は、立体性非対称中心骨格のブロモ体にTHF中室温でn-ブチルリチウムと反応させ、常法で処理し、n-ブチル基を導入することができる。連結基のブロモ体からの上述の機能性置換基導入の際に残留する未反応ブロモ基を処理することができ、薄膜形成性にも有利である。

20 インドール基の導入は、参考文献として、Tetrahedron Letters, vol.40(1999), 第7312頁スキームなどがあげられる。立体性非対称骨格のアセチル体と1-メチル-1-フェニルヒドラジンをエタノール中で加熱環流させ、酢酸を加えてさらに加熱環流させ、常法で処理し、ヒドラジン体を得て、これをポリリン酸中で160℃で加熱し、常法で処理し、インドール基を導入することができる。

25 ジフェニルアミノ基の導入は、参考文献として、SPIE, vol.3797, 第317頁「2.1 Synthesis HTM1」などがあげられる。立体性非対称骨格のブロモ体に、ジフェニルアミン、t-ブトキシナトリウム、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル、酢酸パラジウムを加え、トルエン中で加熱環流させ、常法で処理し、ジフェニルアミノ基を導入することができる。同様にカルバゾリル基を導入することができる。

本発明における一般式(2)で表されるテトラフェニルメタン誘導体について

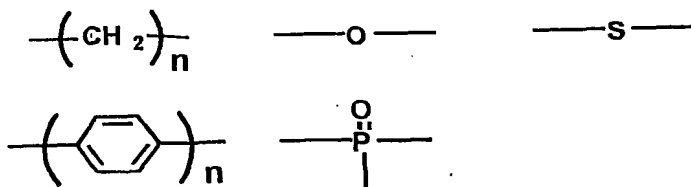
て説明する。



$R^{17} \sim R^{36}$ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、
 5 アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^{17} \sim R^{36}$
 10 のうち少なくとも1つは一般式(3)で表される置換基から選ばれる。



Xは単結合もしくは下記から選ばれ、Arは縮合芳香環、複素芳香環を表す。
 但し、Xがリンオキサイドの場合はArは芳香族炭化水素、複素芳香環を表す。



15 n は自然数を表す。

これらの置換基の説明は上述の一般式(1)の化合物と同様である。一般式(3)の縮合芳香環はナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレンなどが挙げられ、これらは無置換でも置換されていてもよい。複素芳香環はフラン、ピロール、チオフェン、チオフェンジオキサイド、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリミドン、ピラジン、トリアジン、これらに縮合環が形成されたベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾチオフェンジオキサイド、ジベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、フェナンスロイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、ベンゾキノリン、キノキサリン、キナゾリン、ナフチリジン、フェナンスリジン、フェナントロリン、イミダゾピリジン、フェナジンなどが挙げられ、これらは無置換でも置換されていてもよい。

これらの置換基の種類に応じて、本発明のテトラフェニルメタン誘導体は発光素子中の各層に用いることができる。

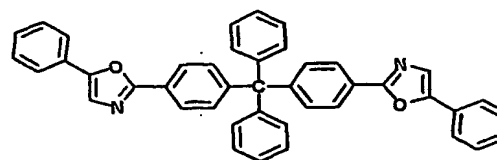
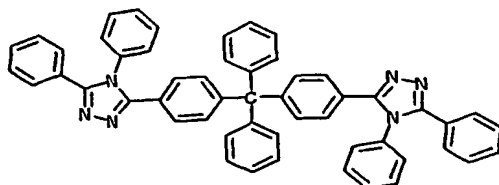
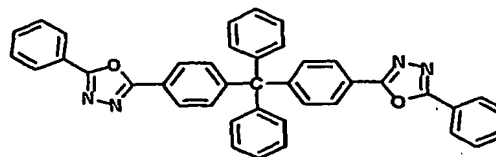
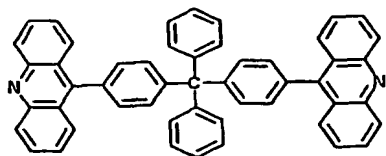
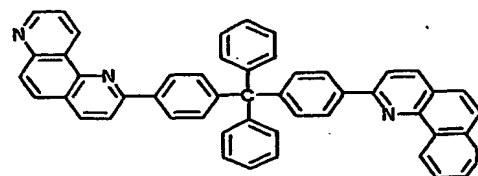
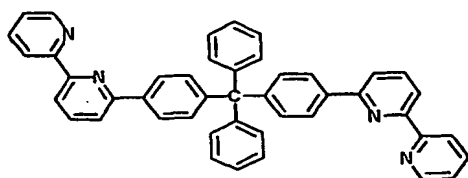
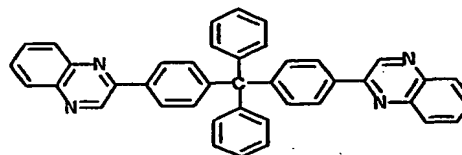
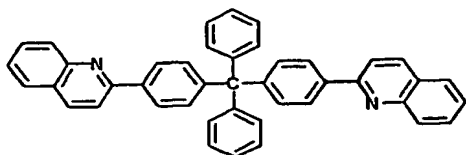
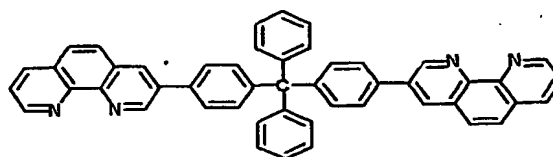
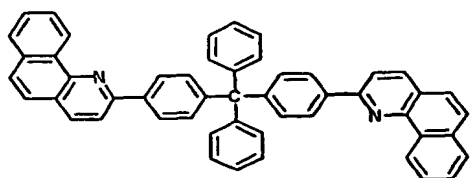
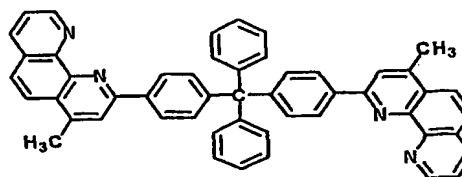
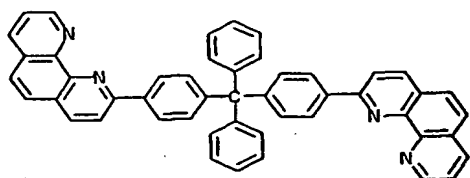
一般式(3)で表される置換基の数は特に限定されるものではないが、1つ以上4つ以下が好ましく、2つあるいは4つがより好ましい。1つの場合は置換基の機能が働きにくく、3つの場合は合成や精製が困難となることがある。

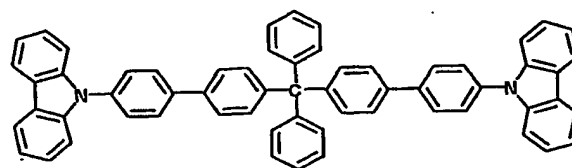
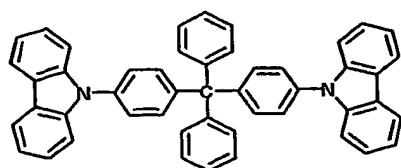
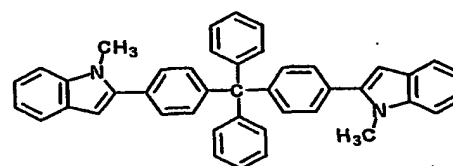
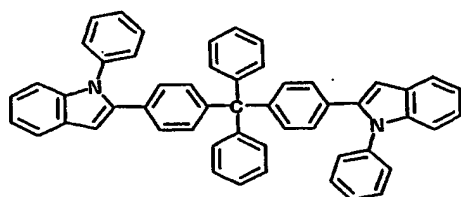
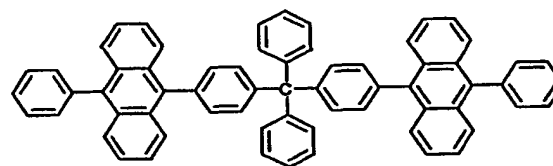
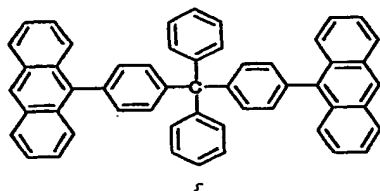
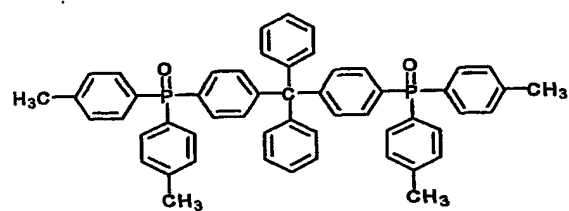
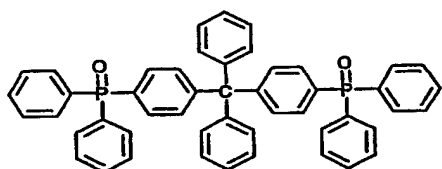
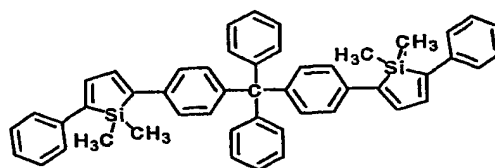
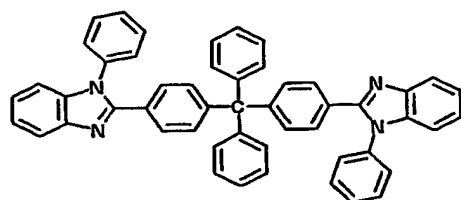
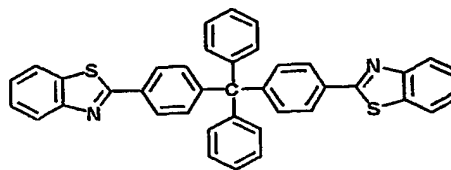
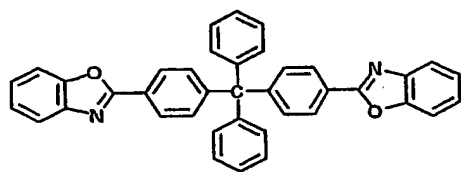
一般式(3)で表される置換基の位置は特に限定されるものではないが、合成の容易さの観点から R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} が好ましく、耐熱性の観点から R^{19} 、 R^{24} 、 R^{29} 、 R^{34} がより好ましい。

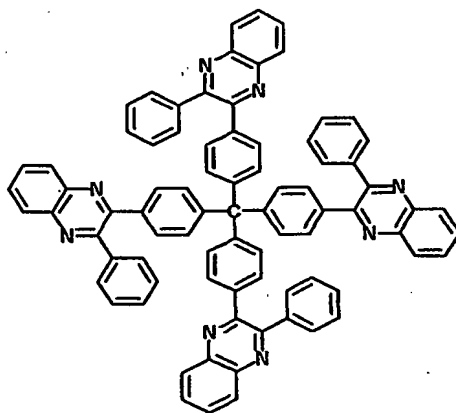
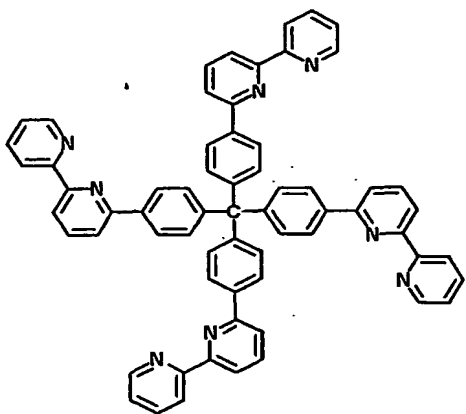
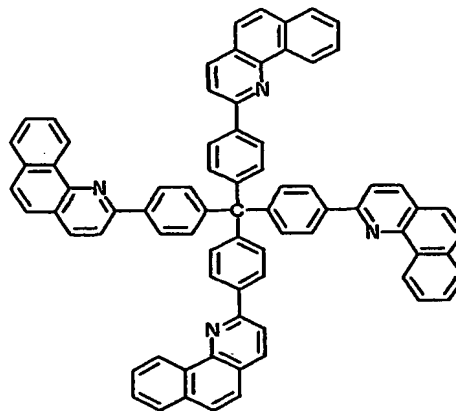
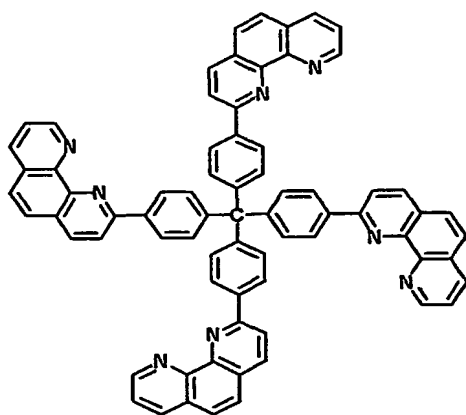
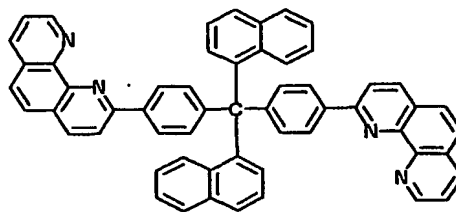
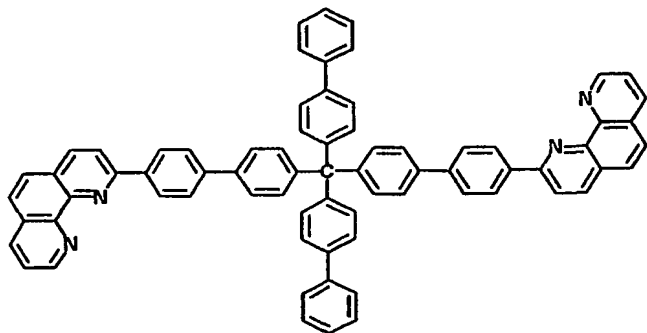
テトラフェニルメタン骨格の合成は、参考文献として Angew.Chem.Int.Ed. Engl.vol.25(1986)No.12 の第1098頁や、Tetrahedron Letters,vol.38(1997)の第1487頁などがあげられる。無溶媒または酢酸溶媒中、トリフェニルメタノールまたはトリフェニルメチルクロライドを、アニリンまたはアニリン塩酸塩と100℃乃至220℃で反応させ、得られた中間体を常法で処理して単離し、次いでエタノール/硫酸の混合溶媒中、-10℃でイソamilナイトライトと反応させ、ホスフィン酸を加えて加熱還流し、常法で処理する。

一般式(3)の置換基については、上記スピロ系化合物への機能性置換基の導入法と同様の方法によりテトラフェニルメタン骨格に導入できる。

上記のテトラフェニルメタン誘導体として、下記のような構造があげられる。







各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法などが挙げられる。通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定

することはできないが、1～1000nmの間から選ばれる。

電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすべきである。

本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられ、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であり、アクティブマトリックスの方が動作特性に優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。デジタル時計や温度計の時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

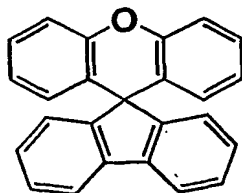
本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも従来のパソコンは蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であるが、本発明における発光素子を用いたバックライトでは薄型、軽量が可能となる。

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの

例によって限定されるものではない。なお、それらの条件及び結果は末尾の第 1 表及び第 2 表にまとめた。

実施例 1 (連結基-1 の合成)

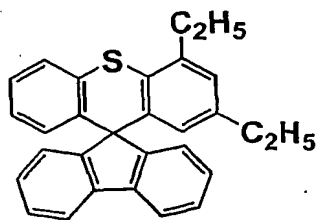
- 5 2-ブロモビフェニル 14.8 g を THF 中で金属マグネシウム 2.2 g を用いてグリニャール化し、次いで室温から 50℃ で、9-キサントン 12.3 g と反応させ、常法で処理し、9-(2-ビフェニル)-9-キサントノールを得た。これを酢酸に小量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し、下記に示す連結基-1 (8.5 g) を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.8(d, 2H)、
- 10 7.2(t, 2H)、7.2(m, 8H)、6.8(t, 2H)、6.4(d, 2H)



連結基-1

実施例 2 (連結基-2 の合成)

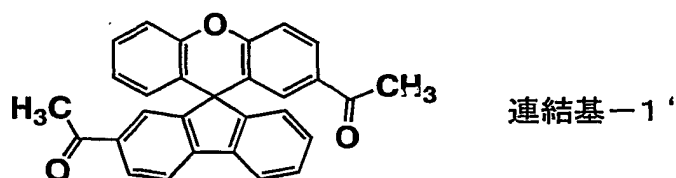
- 2-ブロモビフェニル 11.9 g を THF 中で金属マグネシウム 1.7 g を用いてグリニャール化し、次いで室温から 50℃ で、2,4-ジエチル-9-チオキサントン 13.4 g と反応させ、常法で処理し、2,4-ジエチル-9-(2-ビフェニル)-9-チオキサントノールを得た。これを酢酸に小量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し、下記に示す連結基-2 (13.8 g) を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.8(m, 2H)、7.6(d, 2H)、7.4(m, 3H)、7.2(m, 2H)、7.1(t, 1H)、6.9(s, 1H)、6.8(t, 1H)、6.5(d, 1H)、6.2(s, 1H)、2.9(m, 2H)、
- 20 2.3(m, 2H)、1.4(t, 3H)、0.9(t, 3H)



連結基-2

実施例 3 (連結基-1 へのアセチル基の導入: 連結基-1')

連結基-1 (8.5 g) を 1,2-ジクロロエタン中で 50℃ で塩化アセチル 4.5 g と塩化アルミニウム 7.5 g と反応させ、常法で処理し、下記に示す連結基-1' (13.1 g) を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 8.0(d, 1H)、7.9(d, 2H)、7.8(d, 1H)、7.7(s, 1H)、7.4(t, 1H)、7.3-7.1(m, 5H)、7.0(s, 1H)、6.8(t, 1H)、6.3(d, 1H)、2.5(s, 3H)、2.3(s, 3H)

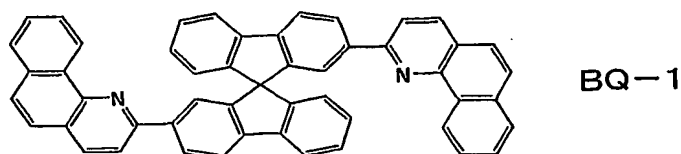


10

実施例 4 (ベンゾキノリン誘導体 (BQ-1) の合成)

2-ブロモビフェニル 23.8 g を THF 中で金属マグネシウム 3.4 g を用いてグリニャール化し、次いで室温から 50℃ で、9-フルオレノン 18.0 g と反応させ、常法で処理し、9-(2-ビフェニル)-9-フルオレノールを得た。これを酢酸に少量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し、連結基-1 (18.5 g) を得た。次に、連結基-1 (15.8 g) を 1,2-ジクロロエタン中で 50℃ で塩化アセチル 8.6 g と塩化アルミニウム 14.7 g と反応させ、常法で処理し、2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレン (11.2 g) を得た。このジアセチル体 (2.3 g) をジオキサン中で 60℃ で 1-アミノ-2-ナフタレンカルボアルデヒド 2.0 g、水酸化カリウム 1.6 g と反応させ、常法で処理し、下記に示す化合物 BQ-1 (1.5 g) を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.4(d, 2H)、8.6(d·d, 2H)、8.1(d, 2H)、8.0(t, 4H)、7.8(d, 2H)、7.8-7.6(m, 12H)、7.4(t, 2H)、7.2(t, 2H)、6.8(d, 2H)

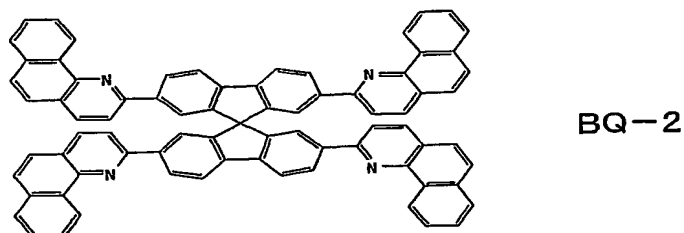
20



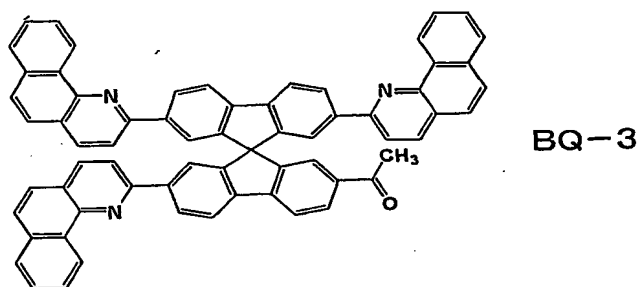
実施例 5 (ベンゾキノリン誘導体 (BQ-2, 3) の合成)

テトラアセチル体を用いて実施例 4 と同様にして反応させ、常法で処理し下記に示す BQ-2 および BQ-3 を得た。

5



BQ-2 : $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 9.39(d,4H)、8.72(d,4H)、8.27(d,4H)、8.03(d,4H)、7.84-7.55(m,24H)、7.32(d·d·d,4H)



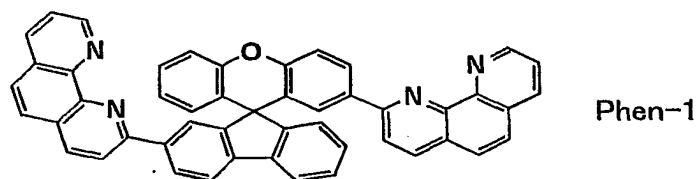
10

BQ-3 : $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 9.36(d,3H)、8.72(d·d,1H)、8.66(d·d,2H)、8.24(d,1H)、8.23(d,2H)、8.12-8.03(m,6H)、7.87-7.49(m,21H)、2.46(s,3H)

実施例 6 (フェナントロリン誘導体 (Phen-1) の合成)

15 連結基-1' (5.0 g) をジオキサン中で 60°C で 8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒド 5.2 g、水酸化カリウム 5.0 g と反応させ、常法で

処理し、下記に示す Phen-1 (5.8 g) を得た。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 9.2(d, 2H)、8.8(d, 1H)、8.5(d, 1H)、8.2(m, 3H)、8.1(t, 2H)、7.9(t, 2H)、7.7-7.5(m, 8H)、7.4(m, 1H)、7.3-7.2(m, 5H)、7.1(s, 1H)、6.8(t, 1H)、6.5(d, 1H)

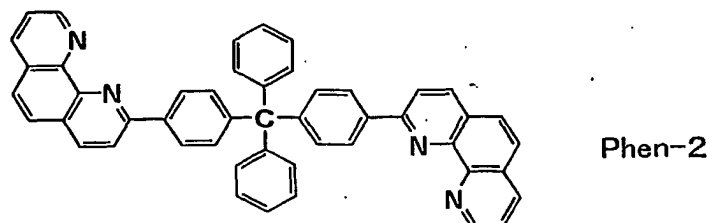


5

実施例 7 (フェナントロリン誘導体 (Phen-2) の合成)

テトラフェニルメタン 2.5 g、塩化アルミニウム 2.08 g、塩化アセチル 1.22 ml を 1, 2-ジクロロエタン 100 ml に加え、室温で 1.5 時間、次いで 70°C で 2 時間反応させ、常法で処理しジアセチルテトラフェニル
10 メタン 1.03 g を得た。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 7.86(d, 4H)、7.35(d, 4H)、7.24(m, 10H)

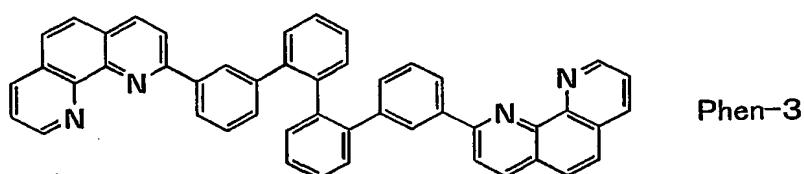
上述のジアセチルテトラフェニルメタン 1.0 g をジオキサン中で 60°C で 8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒド 1.06 g、水酸化カリウム 1.0 g と反応させ、常法で処理し、下記に示す Phen-2 (1.21 g) を得
15 た。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 9.21(d, 2H)、8.31-8.19(m, 8H)、8.07(d, 2H)、7.76(q, 4H)、7.62(d, 2H)、7.50(d, 4H)、7.39-7.20(m, 10H)



実施例 8 (フェナントロリン誘導体 (Phen-3) の合成)

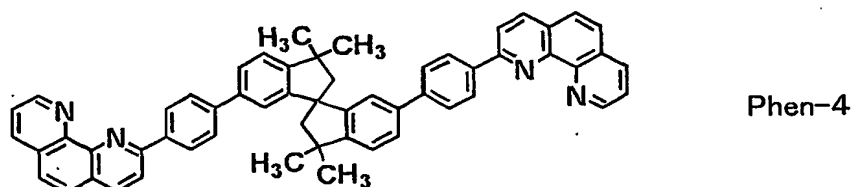
2, 2'-ジブロモビフェニル 2.5 g、3-アセチルフェニルボロン酸 3.9 g、2 M 炭酸ナトリウム 21 ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)
20 パラジウム(0) 0.37 g を 1, 2-ジメトキシエタン 200 ml に加え、

10 時間窒素下で還流し、鈴木カップリング反応を行い、常法で処理し2, 2'-
 ービス(3-アセチルフェニル)ビフェニル0.57gを得た。このジアセチ
 ル体0.57gをジオキサン中60℃で8-アミノ-7-キノリンカルボアル
 デヒド0.63g、水酸化カリウム0.6gと反応させ、常法で処理し、下記
 5 5 に示すPhen-3(0.76g)を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.20(d, d,
 2H)、8.43(d, 2H)、8.16(d, d, 2H)、7.79(d, 2H)、7.61-7.26(m, 18H)、7.17(t, 2H)、
 6.77(d, 2H)



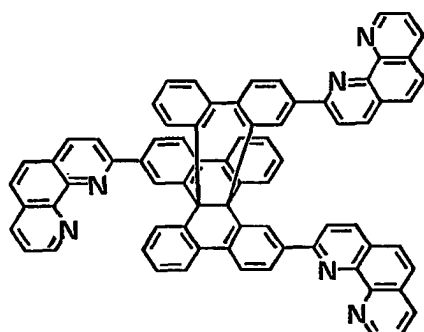
10 実施例9 (フェナントロリン誘導体 (Phen-4) の合成)

6, 6'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-3, 3, 3',
 3'-テトラメチル-1, 1'-ス피ロビインダン2.5g、4-アセチルフェ
 ニルボロン酸2.2g、2M炭酸ナトリウム12ml、テトラキス(トリフ
 15 ール30mlの混合溶媒に加え、12時間窒素下で還流し、鈴木カップリング
 反応を行い、常法で処理し6, 6'-ビス(4-アセチルフェニル)-3, 3,
 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-ス피ロビインダン1.5gを得た。こ
 のジアセチル体1.50gをジオキサン中60℃で8-アミノ-7-キノリン
 カルボアルデヒド1.26g、水酸化カリウム0.9gと反応させ、常法で処
 20 理し、下記に示すphen-4(1.40g)を得た。¹H-NMR(CDCl₃, pp
 m): 9.21(d, 2H)、8.35(d, 4H)、8.25(t, 4H)、8.09(d, 2H)、7.80-7.59(m, 12H)、7.3
 4(d, 2H)、7.24(d, 2H)、2.46(d, 4H)、1.52(s, 6H)、1.46(s, 6H)



実施例 10 (フェナントロリン誘導体 (Phen-5) の合成)

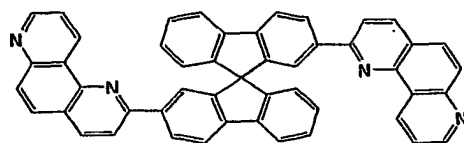
プロペラン 4.0 g、塩化アルミニウム 3.3 g、塩化アセチル 2.0 ml
 を 1,2-ジクロロエタン 200 ml に加え、室温で 1.5 時間、次いで 60℃
 5 で 6 時間反応させ、常法で処理しトリアセチルプロペラン 3.26 g を得た。
 このトリアセチル体 1.41 g をジオキサン中で 60℃ で 8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒド 1.50 g、水酸化カリウム 1.5 g と反応させ、常
 法で処理し、下記に示す Phen-5 (1.32 g) を得た。



Phen-5

10 実施例 11 (フェナントロリン誘導体 (Phen-6) の合成)

2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレン 1.52 g をジオキ
 サン中で 60℃ で 5-アミノ-6-キノリンカルボアルデヒド 1.31 g、水
 酸化カリウム 1.0 g と反応させ、常法で処理し、下記に示す Phen-6 (0.
 29 g) を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.57(d, 2H)、8.99(d·d, 2H)、8.57(d·
 15 d, 2H)、8.11(d·d, 4H)、7.98(t, 4H)、7.84(d, 2H)、7.81(d, 2H)、7.61-7.56(m, 4H)、
 7.45(t, 2H)、7.18(t, 2H)、6.84(d, 2H)



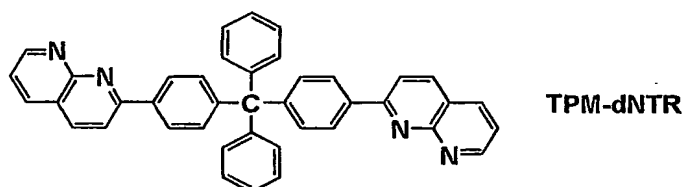
Phen-6

実施例 12 (ナフチリジン誘導体 (TPM-dNTR) の合成)

20 実施例 7 に記載した方法で得たジアセチルテトラフェニルメタン 0.77 g

をジオキサン中で2-アミノニコチンアルデヒド0.51g、水酸化カリウム0.76gと反応させ、常法で処理し、下記に示すTPM-dNTR(0.82g)を得た。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.12(d, d, 2H)、8.27-8.16(m, 8H)、8.00(d, 2H)、7.49-7.44(m, 6H)、7.34-7.23(m, 10H)

5



実施例 13

I TO 透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×4.0mmに切断、エッチングを行った。

10 得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によつて、まず第一の正孔注入輸送層として銅フタロシアニン(CuPc)を10nm

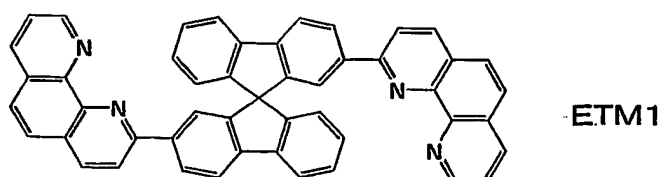
15 m蒸着し、引き続いて第二の正孔輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(α-NPD)を50nm積層した。さらに、引き続いて発光層部分をホスト材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq3)、ドーパント

20 材料として2,3,5,6-テトラヒドロ-9-(2-ベンゾチアゾリル)-キノリジノ-[9,9a,1-gh]クマリン(クマリン-1)を用いて、ドーパントが1.0wt%になるように25nmの厚さに共蒸着した。ついで電子輸送層として下記に示すETM1を25nmの厚さに積層した。引き続いてリチウムを0.2nmドーピングし、最後にアルミニウムを150nm蒸着し

25 て陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシ

5 ャルは 6.07 eV、分子量は 672、ガラス転移温度は 219℃、冷結晶化温度は 352℃である。発光層のイオン化ポテンシャルは 5.78 eVであり、発光層とのイオン化ポテンシャル差は 0.29 eVである。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が 523 nm のドーパント材料に基づ

10 づく緑色発光が得られ、発光輝度は 38000 cd/m²であった。また、この発光素子の通電後 500 時間経過後の初期輝度保持率は 80%であり、均質な発光面を維持していた。



10 比較例 1

電子輸送層として A1q3 を用いた以外は実施例 13 と全く同様にして発光素子を作製した。A1q3 のイオン化ポテンシャルは 5.79 eV、分子量は 459、ガラス転移温度は 180℃である。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が 523 nm のドーパント材料に基づく緑色発光

15 が得られ、発光輝度は 6000 cd/m²であった。

比較例 2

電子輸送層として 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (BCP) を用いた以外は実施例 13 と全く同様にして発光素子

20 を作製した。BCP のイオン化ポテンシャルは 6.2 eV、分子量は 360、結晶化温度は 77℃である。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が 523 nm のドーパント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は 12000 cd/m²であった。しかしながら、この発光素子の通電後 500 時間経過後の初期輝度保持率は 50%以下であり、発光面にはムラが見られ

25 た。

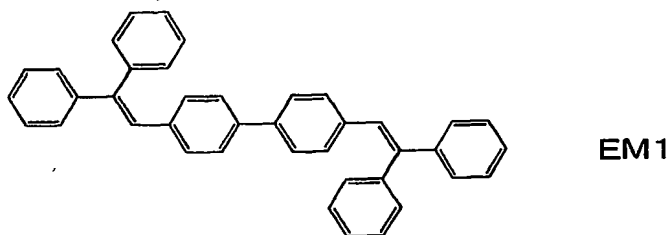
実施例 1 4

発光層部分を 4, 4'-ビス (N-カルバゾリル) ビフェニル (CBP) と
 トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム錯体 (Ir (ppy) 3) の混合
 5 物 (イリジウム錯体の含有量 8 wt%) を 20 nm の厚さ積層した以外は実施例
 1 3 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは 6 V の印加電
 圧で、発光ピーク波長が 515 nm のイリジウム錯体に基づく緑色発光が得ら
 れ、発光輝度は 1000 cd/m² であった。このように、本発明の電子輸送材
 料は発光材料にリン光材料を用いた素子においても有効に機能した。

10

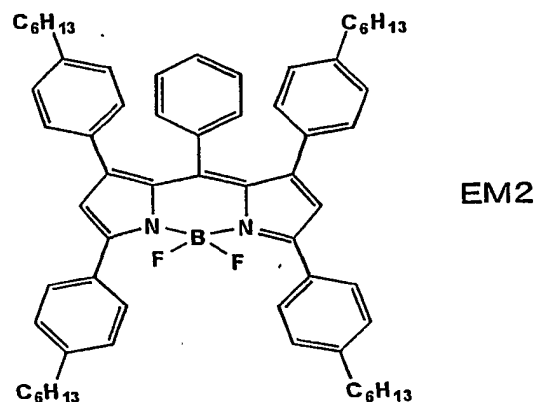
実施例 1 5

発光材料として下記に示す EM1 を用いた以外は実施例 1 3 と全く同様
 にして発光素子を作製した。この発光素子からは、15 V の印加電圧で、発光ピ
 ーク波長が 463 nm の EM1 に基づく青色発光が得られ、発光輝度は 800
 15 0 cd/m² であった。このように、本発明の電子輸送材料は青色発光素子にお
 いても有効に機能した。



実施例 1 6

発光層部分をホスト材料として 1, 4-ジケト-2, 5-ビス (3, 5-ジ
 20 メチルベンジル) -3, 6-ビス (4-メチルフェニル) ピロロ [3, 4-c]
 ピロール (DPP-1)、ドーパント材料として下記に示す EM2 を用いて、
 ドーパントが 1.0 wt% になるように 15 nm の厚さに共蒸着した以外は実施
 例 1 3 と全く同様にして発光素子を作製した。



比較例 3

電子輸送層として A1q3 を用いる以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。

5

実施例 17

電子輸送層として実施例 8 に示す Phen-3 を用いる以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 6.14 eV、分子量は 663、ガラス転移温度は 150℃である。

10

実施例 18

ホスト材料として 1,4-ジケト-2,5-ビス(4-メチルベンジル)-3,6-ビス(1-ナフチル)ピロロ[3,4-c]ピロール (DPP-2) を用いた以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。

15

実施例 19

ホスト材料として 1,4-ジケト-2,5-ジベンジルー3,6-ビス(1-ナフチル)ピロロ[3,4-c]ピロール (DPP-3) を用いた以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。

20

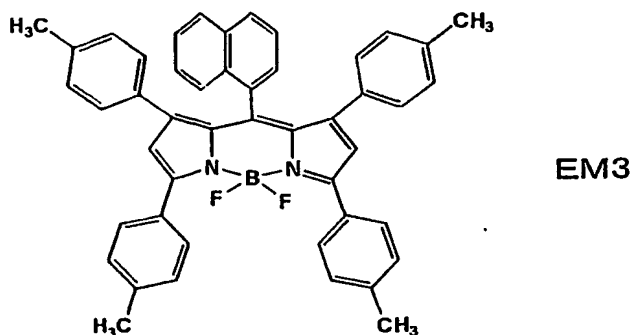
実施例 20

ホスト材料として 1,4-ジケト-2,5-ビス(4-イソプロピルベンジ

ル) - 3, 6 - ビス (1 - ナフチル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (DPP - 4) を用いた以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。

実施例 2 1

- 5 ホスト材料として 1, 4 - ジケト - 2, 5 - ジエチル - 3, 6 - ビス (1 - ナフチル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (DPP - 5)、ドーパント材料として下記に示す EM3 を用いた以外は実施例 16 と全く同様にして発光素子を作製した。



実施例 2 2

- 10 ホスト材料として 1, 4 - ジケト - 2, 5 - ビス (4 - メチルペンジル) - 3, 6 - ビス (1 - (4 - トリル) ナフチル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (DPP - 6) を用いた以外は実施例 2 1 と全く同様にして発光素子を作製した。

20 本発明の電子輸送材料を赤色発光素子に適用した実施例 16 ~ 22 の結果を表 1 に示す。本発明の電子輸送材料を用いることにより、高色純度・高輝度の赤色発光が得られた。

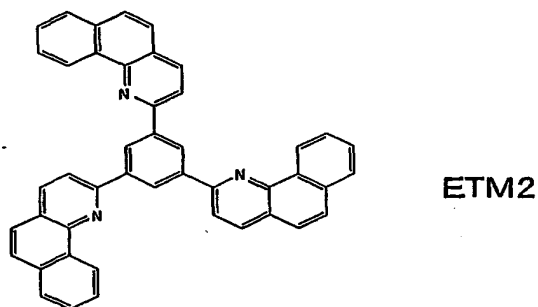
実施例 2 3

発光層部分を、ホスト材料として実施例 4 の BQ - 1 を、ドーパント材料として 4, 4 - ジフルオロ - 1, 3, 5, 7, 8 - テトラメチル - 4 - ボラー - 3

a, 4 a-ジアザーインダセン (PM-1) をドーブ濃度が 0.5% になるように用い、電子輸送層を同じく BQ-1 を用いた以外は実施例 13 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、1.1 V の印加電圧で、発光ピーク波長が 519 nm のドーパント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は 8000 cd/m² であった。

実施例 24

正孔輸送材料の積層までは実施例 13 と同様に行った。次に発光材料として Alq3 を 15 nm の厚さに、ついで電子輸送材料として下記に示す ETM2 を 35 nm の厚さに積層した。引き続いてリチウムを 0.2 nm ドーピングし、最後にアルミニウムを 150 nm 蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 5.97 eV、分子量は 609、ガラス転移温度は 112 °C である。発光層のイオン化ポテンシャルは 5.79 eV であり、発光層とのイオン化ポテンシャル差は 0.18 eV である。



比較例 4

発光材料である Alq3 の厚さを 50 nm にし、電子輸送材料を用いない以外は実施例 24 と全く同様にして発光素子を作製した。

比較例 5

電子輸送材料として BCP を用いた以外は実施例 24 と全く同様にして発光素子を作製した。

実施例 2 5

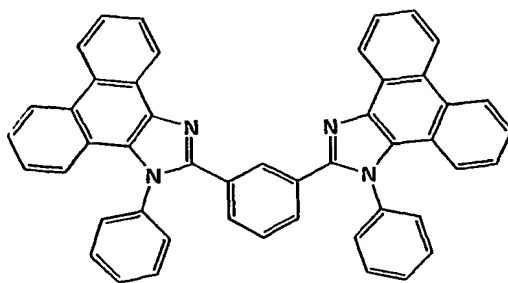
電子輸送材料として実施例 4 の B Q - 1 を用いた以外は実施例 2 4 と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 6 . 0
5 9 e V、分子量は 6 7 0、ガラス転移温度は 1 6 5 °C である。発光層とのイオン化ポテンシャル差は 0 . 3 0 e V である。

実施例 2 4、2 5 の結果を比較例と併せて表 1 に示す。本発明のベンゾキノリン誘導体は電子輸送材料としても有効に機能した。

10

実施例 2 6

発光材料として下記に示す E M 4 を用いた以外は実施例 2 4 と全く同様に
して発光素子を作製した。この発光素子からは、1 5 V の印加電圧で、発光ピーク波長が 4 6 5 nm E M 4 に基づく青色発光が得られ、発光輝度は 1 2 0 0 c
15 d / m ²、発光効率 は 1 . 0 cd / A であった。本発明のベンゾキノリン誘導体は青色発光素子用の電子輸送材料としても有効に機能した。



EM4

比較例 6

発光材料である E M 4 の厚さを 5 0 nm にし、電子輸送材料を用いない以外
20 は実施例 2 6 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、1 . 5 V の印加電圧で、発光ピーク波長が 4 6 5 nm の E M 4 に基づく青色発光が得られたが、発光輝度は 1 1 0 cd / m ²、発光効率は 0 . 1 cd / A であった。

実施例 27

発光層部分をホスト材料としてトリス(5,7-ジフェニル-8-キノリノ
ラト)アルミニウム(Ⅲ)(Al(dPhq)3)、ドープアント材料として4,
4-ジフルオロ-1,3,5,7-テトラフェニル-4-ボラ-3a,4a-
5 ジアザインダセン(PM-2)を用いて、ドープアントが1.0wt%になる
ように15nmの厚さに共蒸着した以外は実施例24と全く同様にして発光素
子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で発光ピーク波長61
5nmのドープアント材料に基づく赤色発光が得られた。本発明のベンゾキノリ
ン誘導体は赤色発光素子用の電子輸送材料としても有効に機能した。

10

比較例 7

電子輸送材料としてAlq3を用いる以外は実施例27と全く同様にして
発光素子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で赤色発光は得
られず、615nmの発光ピーク波長と共に535nmの付近にショルダーピ
15 ークを有する橙色発光となった。

実施例 28

電子輸送層として実施例5のBQ-2を用いた以外は実施例13と同様に
して発光素子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピ
20 ーク波長が523nmのドープアント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度
は20000cd/m²であった。本発明のベンゾキノリン誘導体は緑色発光素
子用の電子輸送材料としても有効に機能した。

実施例 29

25 電子輸送層として実施例5のBQ-3を用いた以外は実施例16と全く同
様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、14Vの印加電圧で、発
光ピーク波長が618nmのドープアント材料に基づく赤色発光が得られ、発光
輝度は7500cd/m²であった。本発明のベンゾキノリン誘導体は赤色発光
素子用の電子輸送材料としても有効に機能した。

実施例 30

発光層部分をホスト材料としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Ⅲ）（Alq3）、ドーパント材料として3-（2-ペンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン-2）を用い、電子輸送層としてETM2を25nmの厚さに積層した以外は実施例13と全く同様にして発光素子を作製した。発光層のイオン化ポテンシャルは5.78 eV、電子輸送層のイオン化ポテンシャルは5.97 eVであり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は0.19 eVである。また、ETM2の分子量は609、ガラス転移温度は112℃である。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が513nmのドーパント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は5000 cd/m²であった。また、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は70%であり、均質な発光面を維持していた。

比較例 8

電子輸送層としてAlq3を用いた以外は実施例30と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは5.79 eVであり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は0.01 eVである。また、Alq3の分子量は459、ガラス転移温度は180℃である。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が513nmのドーパント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は3000 cd/m²であった。

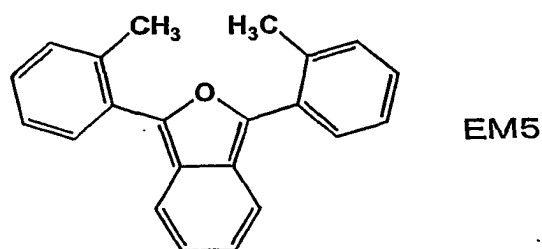
比較例 9

電子輸送層として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）を用いた以外は実施例30と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは6.20 eVであり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は0.42 eVである。また、BCPの分子量は360、結晶化温度は77℃である。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が523nmのドーパント材料に基づく緑色

発光が得られ、発光輝度は 8000 cd/m^2 であった。しかしながら、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は50%以下であり、発光面にはムラが見られた

5 実施例 3 1

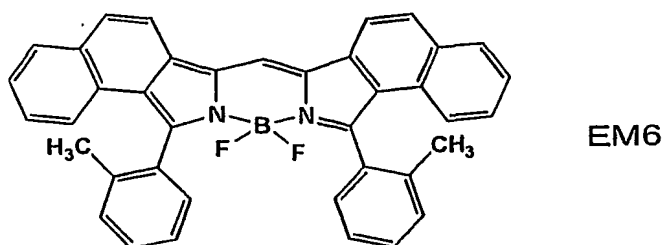
発光層部分をホスト材料としてEM4、ドーパント材料として下記に示すEM5を用いた以外は実施例30と全く同様にして発光素子を作製した。発光層のイオン化ポテンシャルは5.65 eVであり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は0.32 eVである。この発光素子からは、15Vの印加電圧で、発光ピーク波長が477nmのドーパント材料に基づく青色発光が得られ、発光輝度は 3500 cd/m^2 であった。このように、本発明の電子輸送材料は青色発光素子においても有効に機能した。



実施例 3 2

15 発光層部分をホスト材料として1,4-ジケト-2,5-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチルベンジル)-3,6-ビス(4-ピフェニル)ピロロ[3,4-*c*]ピロール(DPP-7)、ドーパント材料として下記に示すEM6を用いて、ドーパントが1.0wt%になるように15nmの厚さに共蒸着した以外は実施例30と全く同様にして発光素子を作製した。発光層のイオン化ポテンシ

20 ャルは5.79 eVであり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は0.18 eVである。この発光素子からは、14Vの印加電圧で、発光ピーク波長629nmのドーパント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は 8000 cd/m^2 であった。このように、本発明の電子輸送材料は赤色発光素子においても有効に機能した。



実施例 3 3

電子輸送層として実施例 4 の B Q - 1 を用いた以外は実施例 3 2 と全く同様にして発光素子を作製した。B Q - 1 のイオン化ポテンシャルは 6 . 0 9 e V であり、電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差は 0 . 3 0 e V である。また、B Q - 1 の分子量は 6 7 0 、ガラス転移温度は 1 6 5 °C 、冷結晶化温度は観測されなかった。この発光素子からは、1 4 V の印加電圧で、発光ピーク波長が 6 2 9 n m のドーパント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は 9 0 0 0 c d / m ² であった。本発明の電子輸送材料は赤色発光素子においても有効に機能した。

比較例 1 0

電子輸送層として A l q 3 を用いる以外は実施例 3 2 と全く同様にして発光素子を作製した。発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は 0 e V である。この発光素子からは、1 0 V の印加電圧で赤色発光は得られず、6 2 9 n m の発光ピーク波長と共に 5 3 5 n m の付近にショルダーピークを有する橙色発光となった。

実施例 3 4

発光層として A l q 3 を 1 5 n m の厚さに、ついで電子輸送層として実施例 1 1 の P h e n - 6 を 3 5 n m の厚さに積層した以外は実施例 1 3 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、1 0 V の印加電圧で、発光ピーク波長が 5 3 6 n m の A l q 3 に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は 4 0 0 0 c d / m ² であった。また、この発光素子の通電後 5 0 0 時間経過後の初期輝

度保持率は75%であり、均質な発光面を維持していた。

実施例35

蒸着前の工程は実施例13と同様に行った。抵抗加熱法によって、正孔注入
5 材料として、CuPcを20nm、正孔輸送材料として、 α -NPDを100nm
m 蒸着した。次に発光材料として、Alq3を50nmの厚さに積層した。次
に電子輸送材料として、実施例6のPhen-1を100nmの厚さに積層し
た。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを2
00nm 蒸着して陰極とし、5×5mm 角の素子を作製した。膜厚は水晶発振
10 式膜厚モニター表示値である。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは6.09
eV、分子量は689、ガラス転移温度は197℃である。発光層のイオン化
ポテンシャルは5.79eVであり、発光層とのイオン化ポテンシャル差は0.
30eVである。この発光素子からは、発光波長530nm、輝度20000cd
d/m²の高輝度緑色発光が得られた。この発光素子は1000時間で80%
15 以上の輝度を保持した。また、この発光素子を真空セル内で1mAパルス駆動
(Duty比1/60、パルス時の電流値60mA)させたところ、良好な発光が
確認された。

実施例36

20 発光材料として、ホスト材料としてAlq3を、ゲスト材料として4-(ジ
シアノメチレン)-2-tertブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュ
ロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJT B)をドーブ濃度が2%に
なるように用いた他は実施例35と全く同様にして発光素子を作製した。この
発光素子からは、発光波長630nm、輝度10000cd/m²の高輝度赤橙
25 色発光が得られた。この発光素子は、1000時間で80%以上の輝度を保持
した。

実施例37

ホスト材料として、4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル(DP

V B i) を用いた他は実施例 3 5 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 4 6 0 nm、輝度 1 0 0 0 0 cd/m² の高輝度青色発光が得られた。

5 実施例 3 8

ホスト材料として、D P P - 1 を、ゲスト材料として P M - 2 をドープ濃度が 1 % になるように用いた他は実施例 3 5 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 6 1 0 nm、輝度 1 0 0 0 0 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

10

比較例 1 1

電子輸送材料として A l q 3 を用いた他は実施例 3 8 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは発光材料からの赤色発光に加えて電子輸送材料からの緑色発光が観察され、色純度が著しく悪かった。

15

実施例 3 9

ホスト材料として、1, 4 - ジケト - 2, 5 - ビス (3, 5 - ジ t - ブチルベンジル) - 3, 6 - ビス (3 - メトキシフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (D P P - 8) を、ゲスト材料として 4, 4 - ジフルオロ - 1, 3, 5, 7 - テトラ (4 - メチルフェニル) - 8 - フェニル - 4 - ボラ - 3 a, 4 a - ジアザインダセン (P M - 3) をドープ濃度が 1 % になるように用いた他は実施例 3 5 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 6 2 5 nm、輝度 1 0 0 0 0 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

20

25 実施例 4 0

ホスト材料として、D P P - 7 を、ゲスト材料として 4, 4 - ジフルオロ [3 - フェニル - 1 - [(3 - フェニル - 2 H - ベンゾ [c] イソインドール - 1 - イル) メチレン] - 1 H - ベンゾ [c] イソインドレート - N 1, N 2] ボラン (P M - 4) をドープ濃度が 1 % になるように用いた他は実施例 3 5 と全

く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 635 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

実施例 4 1

5 ホスト材料として、DPP-2 を、ゲスト材料として 4, 4-ジフルオロ-1, 3, 5, 7-テトラ(4-ヘキシルフェニル)-4-ボラ-3a, 4a-ジアザインダセン(PM-5) をドープ濃度が 1% になるように用いた他は実施例 35 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 629 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

10

実施例 4 2

ホスト材料として、DPP-3 を、ゲスト材料として EM2 をドープ濃度が 1% になるように用いた他は実施例 35 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 615 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

15

実施例 4 3

ホスト材料として、DPP-5 を、ゲスト材料として EM3 をドープ濃度が 1% になるように用いた他は実施例 35 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 620 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

20

実施例 4 4

ホスト材料として、1, 4-ジケト-2, 5-ビス(3, 5-ジメチルベン
25 ジル)-3, 6-ビス(4-エチルフェニル)ピロロ[3, 4-c]ピロール(DPP-9) を、ゲスト材料として 4, 4-ジフルオロ-1, 3, 5, 7-テトラ(4-ブチルフェニル)-8-フェニル-4-ボラ-3a, 4a-ジアザインダセン(PM-6) をドープ濃度が 1% になるように用いた他は実施例 35 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長

615 nm、輝度10000 cd/m²の高輝度赤色発光が得られた。

実施例 4 5

電子輸送材料として、実施例 7 の P h e n - 2 を用いた以外は実施例 3 5 と同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 6.1 eV、分子量は 677、ガラス転移温度は 175℃である。発光層のイオン化ポテンシャルは 5.79 eV であり、発光層とのイオン化ポテンシャル差は 0.32 eV である。この発光素子からは、発光波長 530 nm、輝度 20000 cd/m² の高輝度緑色発光が得られた。この発光素子は、1000 時間で 80% 以上の輝度を保持した。また、この発光素子を真空セル内で 1 mA パルス駆動 (Duty 比 1/60、パルス時の電流値 60 mA) させたところ、良好な発光が確認された。

実施例 4 6

電子輸送材料として、実施例 7 の P h e n - 2 を用いた以外は実施例 3 6 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 630 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤橙色発光が得られた。この発光素子は、1000 時間で 80% 以上の輝度を保持した。

20 実施例 4 7

電子輸送材料として、実施例 7 の P h e n - 2 を用いた以外は実施例 3 7 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 460 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度青色発光が得られた。

25 実施例 4 8

電子輸送材料として、実施例 7 の P h e n - 2 を用いた以外は実施例 3 8 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 610 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

実施例 49

電子輸送材料として実施例 12 の TPM-dNTR を用いた以外は実施例 44 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長 615 nm、輝度 10000 cd/m² の高輝度赤色発光が得られた。

5

実施例 50

I TO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15 Ω /□、電子ビーム蒸着品）を 30 × 40 mm に切断、フォトリソグラフィ法によって 300 μ m ピッチ（残り幅 270 μ m）× 32 本のストライプ状に
10 パターン加工した。I TO ストライプの長辺方向片側は外部との電氣的接続を容易にするために 1.27 mm ピッチ（開口部幅 800 μ m）まで広げてある。得られた基板をアセトン、“セミコクリン 56” で各々 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで 15 分間超音波
15 洗浄してから熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず CuPc を 10 nm 蒸着し、引き続いて α -NPD を 50 nm 蒸着した。次に発光層部分をホスト材料として Alq₃、ドーパント材料としてクマリン-1 を用いて、ドーパントが 1.0 wt % になるように 25 nm の厚さに
20 共蒸着した。引き続いて電子輸送層として ETM1 を 25 nm の厚さに積層した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 6.07 eV、分子量は 672、ガラス転移温度は 219 °C、冷結晶化温度は 352 °C である。次に厚さ 50 μ m のコパール板にウエットエッチングによって 16 本の 250 μ m の開口部（残り幅 50 μ m、300 μ m ピッチに相当）を設けたマスクを、真空中で I TO
25 ストライプに直交するようにマスク交換し、マスクと I TO 基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを 0.5 nm 有機層にドーピングした後、アルミニウムを 200 nm 蒸着して 32 × 16 ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

実施例 5 1

電子輸送層を実施例 11 の P h e n - 6 を用いる以外は実施例 50 と同様に
にして 32 × 16 ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動
5 させたところ、クロストークなく文字表示できた。

実施例 5 2

発光層として A l q 3 を 25 nm 積層し、電子輸送層として E T M 2 を 25
nm の厚さに積層した以外は実施例 50 と同様にして 32 × 16 ドットマトリ
10 クス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークな
く文字表示できた。

実施例 5 3

蒸着前までの工程は実施例 50 と同様に行った。抵抗加熱法によって、正孔
15 輸送材料として 4, 4' - ビス (N - (m - トリル) - N - フェニルアミノ)
ビフェニルを 150 nm 蒸着し、発光材料として A l q 3 を 50 nm の厚さに
蒸着した。次に電子輸送材料として、実施例 6 の P h e n - 1 を 100 nm の
厚さに積層した。膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。次に厚さ 50
μm のコパール板にウエットエッチングによって 16 本の 250 μm の開口
20 部 (残り幅 50 μm、300 μm ピッチに相当) を設けたマスクを、真空中で
I T O ストライプに直交するようにマスク交換し、マスクと I T O 基板が密着
するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを 0.5 nm 有機層にド
ーピングした後、アルミニウムを 200 nm 蒸着して 32 × 16 ドットマトリ
クス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークな
25 く文字表示できた。

実施例 5 4

電子輸送層を実施例 7 の P h e n - 2 を用いた以外は実施例 53 と同様に
して 32 × 16 ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動さ

せたところ、クロストークなく文字表示できた。

産業上の利用可能性

- 本発明は、熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に
- 5 優れた発光素子およびそれに用いる発光素子用材料を提供できるものである。

表 1

	構 成	対応請求項 または 対応実施例
実施例 1	スピロ系基本骨格の合成(1)	9
実施例 2	スピロ系基本骨格の合成(2)	9
実施例 3	スピロ系基本骨格への反応性置換基の導入	9
実施例 4	ベンゾキリソ誘導体の合成(BQ-1)	(3)
実施例 5	ベンゾキリソ誘導体の合成(BQ-2,3)	(3)
実施例 6	フェナントリソ誘導体の合成(Phen-1)	9
実施例 7	フェナントリソ誘導体の合成(Phen-2)	10
実施例 8	フェナントリソ誘導体の合成(Phen-3)	(5)
実施例 9	フェナントリソ誘導体の合成(Phen-4)	(5)
実施例 10	フェナントリソ誘導体の合成(Phen-5)	(5)
実施例 11	1,7-フェナントリソ誘導体の合成(Phen-6)	(5)
実施例 12	ナフチリソ誘導体の合成(TPM-dNTR)	10
実施例 13	Alq3+マリン-1 (緑) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4-8
比較例 1	Alq3+マリン-1 (緑) /Alq	実施例 1 3
比較例 2	Alq3+マリン-1 (緑) /BCP	実施例 1 3
実施例 14	カルバゾール+リソ光ゲスト (緑) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 15	EM1 (青) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7
実施例 16	DPP-1+EM2 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
比較例 3	DPP-1+EM2 (赤) /Alq	実施例 16-22
実施例 17	DPP-1+EM2 (赤) /Phen-3(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 18	DPP-2+EM2 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 19	DPP-3+EM2 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 20	DPP-4+EM2 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 21	DPP-5+EM3 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 22	DPP-6+EM3 (赤) /ETM1(フェナントリソ多量体)	4,5,7,8
実施例 23	BQ-1(ベンゾキリソ多量体) +PM-1 (緑) /BQ-1	1(b),2,3
実施例 24	Alq3 (緑) /ETM2(ベンゾキリソ多量体)	1(b),2-4,6,7
比較例 4	Alq3 (緑) /Alq	実施例 24,25
比較例 5	Alq3 (緑) /BCP	実施例 24,25
実施例 25	Alq3 (緑) /BQ-1(ベンゾキリソ多量体)	1(b),2-4,6,7
実施例 26	EM4 (青) /ETM2(ベンゾキリソ多量体)	1(b),2-4,7
比較例 6	EM4 (青)	実施例 2 6
実施例 27	Al(dPhq)3+PM-2 (赤) /ETM2(ベンゾキリソ多量体)	1(b),2-4,7,8

注 1) 実施例 1 3-2 7 の構成は素子構成であり、発光層／電子輸送層部分のみ抜粋

注 2) Mw : 分子量、Tg : ガラス転移温度、Ip : イオン化ポテンシャル、Ip 差 : 電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差

表 1 (続き)

[illegible]

表 2

	構 成	対応請求項 または 対応実施例
比較例 7	Al(dPhq)3+PM-2 (赤) /Alq	実施例 2 7
実施例 28	Alq3+ケマリ-1 (緑) /BQ-2(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2,3
実施例 29	DPP-1+EM2 (赤) /BQ-3(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2,3
実施例 30	Alq3+ケマリ-2 (緑) /ETM2(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2-4,6-8
比較例 8	Alq3+ケマリ-2 (緑) /Alq	実施例 3 0
比較例 9	Alq3+ケマリ-2 (緑) /BCP	実施例 3 0
実施例 31	EM4+EM5 (青) /ETM2(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2-4,6-8
実施例 32	DPP-7+EM6 (赤) /ETM2(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2-4,6-8
実施例 33	DPP-7+EM6 (赤) /BQ-1(ヘンツキリソ多量体)	1(b),2-4,6-8
比較例 1 0	DPP-7+EM6 (赤) /Alq	実施例 32,33
実施例 34	Alq (緑) /Phen-6(1,7-フェナントリン多量体)	1(a)
実施例 35	Alq (緑) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4-7
実施例 36	Alq+DCJTB (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 37	DPVBi (青) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7
実施例 38	DPP-1+PM-2 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
比較例 1 1	DPP-1+PM-2 (赤) /Alq	実施例 3 8
実施例 39	DPP-8+PM-3 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 40	DPP-7+PM-4 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 41	DPP-2+PM-5 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 42	DPP-3+EM2 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 43	DPP-5+EM3 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 44	DPP-9+PM-6 (赤) /Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体)	1(c),4,5,7,8
実施例 45	Alq (緑) /Phen-2(テトラフェニルメタン系フェナントリン多量体)	1(d),4-7
実施例 46	Alq+DCJTB (赤) /Phen-2(テトラフェニルメタン系フェナントリン多量体)	1(d),4,5,7,8
実施例 47	DPVBi (青) /Phen-2(テトラフェニルメタン系フェナントリン多量体)	1(d),4,5,7
実施例 48	DPP-1+PM-2 (赤) /Phen-2(テトラフェニルメタン系フェナントリン多量体)	1(d),4,5,7,8
実施例 49	DPP-9+PM-6 (赤) /TPM-dNTR(テトラフェニルメタン誘導体)	1(d),4,5,7,8
実施例 50	ドットマトリクス (ETM1(フェナントリン多量体) 使用)	11
実施例 51	ドットマトリクス (Phen-6(1,7-フェナントリン多量体) 使用)	11
実施例 52	ドットマトリクス (ETM2(ヘンツキリソ多量体) 使用)	11
実施例 53	ドットマトリクス (Phen-1(スルフィド系フェナントリン多量体) 使用)	11
実施例 54	ドットマトリクス (Phen-2(テトラフェニルメタン系フェナントリン多量体) 使用)	11

注 1) 実施例 2 8-4 9 の構成は素子構成であり、発光層／電子輸送層部分のみ抜粋

注 2) 実施例 5 0-5 4 はドットマトリクスの実施例であり、使用している本発明の化合物のみ抜粋

注 3) Mw : 分子量、Tg : ガラス転移温度、Ip : イオン化ポテンシャル、Ip 差 : 電子輸送層と発光層のイオン化ポテンシャル差

表 2 (続き)

結 果									
物 性				EL 素子					
電子輸送層			IP 差	色	波長	輝度 (電圧)	効率	保持率	発光面
Mw	Tg[°C]	Ip[eV]	[eV]		[nm]	[cd/m ²]	[cd/A]	[%]	
459	180	5.79		橙	615,535				
				緑	523	20000(10V)			
				赤	618	7500(14V)			
609	112	5.97	0.19	緑	513	5000(10V)		70	均質
459	180	5.79	0.01	緑	513	3000(10V)			
360	<77	6.20	0.42	緑	513	8000(10V)		<50	ムラ
609	112	5.97	0.32	青	477	3500(15V)			
609	112	5.97	0.18	赤	629	8000(14V)			
670	165	6.09	0.30	赤	629	9000(14V)			
459	180	5.79	0	橙	629,535				
				緑	536	4000(10V)		75	均質
689	197	6.09	0.30	緑	530	20000		>80	
689	197	6.09		赤	630	10000		>80	
689	197	6.09		青	460	10000			
689	197	6.09		赤	610	10000			
459	180	5.79		赤+緑					
689	197	6.09		赤	625	10000			
689	197	6.09		赤	635	10000			
689	197	6.09		赤	629	10000			
689	197	6.09		赤	615	10000			
689	197	6.09		赤	620	10000			
689	197	6.09		赤	615	10000			
677	175	6.11	0.32	緑	530	20000			
677	175	6.11		赤	630	10000			
677	175	6.11		青	460	10000			
677	175	6.11		赤	610	10000			
677	175	6.11		赤	615	10000			

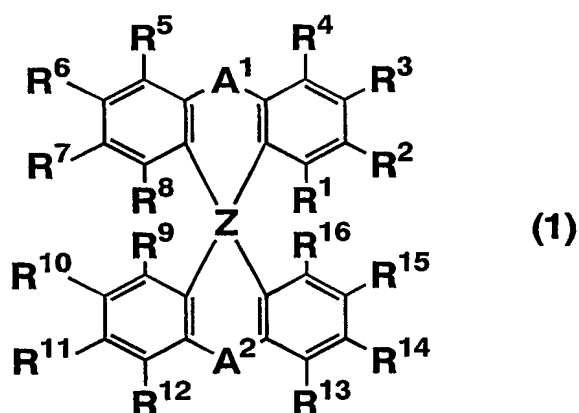
請求の範囲

1. 少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有し、
電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が下記 (a) ~ (d)
5 で示された化合物の少なくとも 1 種を有することを特徴とする発光素子。

(a) 1, 7-フェナントロリン骨格を複数個有する化合物

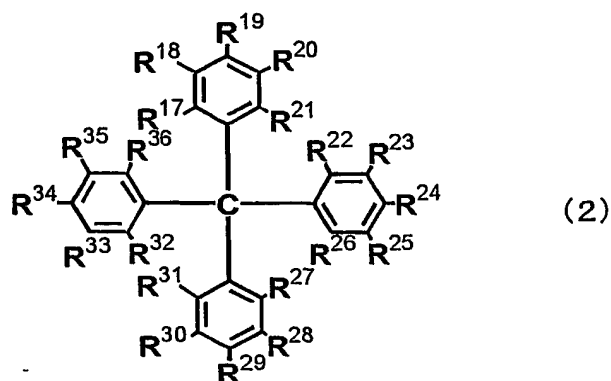
(b) ベンゾキノリン誘導体

(c) 一般式 (1) で表されるスピロ系化合物



10 A¹, A² はそれぞれ単結合、置換あるいは無置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル鎖、ケトン鎖、置換あるいは無置換のアミノ鎖の中から選ばれる。ただし A¹ ≠ A² である。Z は炭素またはケイ素を表す。
R¹ ~ R¹⁶ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、
15 アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

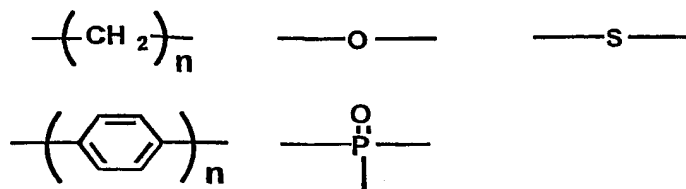
20 (d) 一般式 (2) で表されるテトラフェニルメタン誘導体



$R^{17} \sim R^{36}$ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^{17} \sim R^{36}$ のうち少なくとも1つは一般式(3)で表される置換基から選ばれる。



Xは単結合もしくは下記から選ばれ、Arは縮合芳香環、複素芳香環を表す。Xがリンオキサイドの場合はArは芳香族炭化水素、複素芳香環を表す。



nは自然数を表す。

2. ベンゾキノリン誘導体を有し、かつ該ベンゾキノリン誘導体がベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物である請求項1記載の発光素子。

3. 該複数のベンゾキノリン骨格が共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環、あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されている請求項 2 記載の発光素子。

5 4. 少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、電子輸送層を構成する有機化合物が、分子量 400 以上、ガラス転移温度 90℃以上、イオン化ポテンシャル 5.9 eV 以上でフェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する有機化合物であることを特徴とする発光素子。

10

5. 該フェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する有機化合物が該フェナントロリン骨格またはベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物であって、それらが共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環、あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されている請求項 4 記載の
15 発光素子。

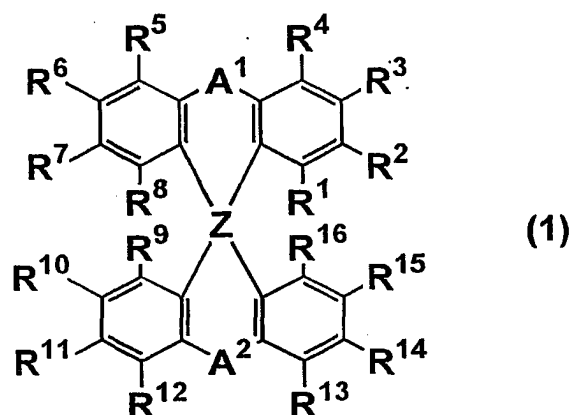
6. 該電子輸送層は該発光層のイオン化ポテンシャルよりも 0.1 eV 以上大きいイオン化ポテンシャルを有していることを特徴とする請求項 1 または 4 記載の発光素子。

20

7. 該発光層および電子輸送層を構成する材料が昇華性を有する有機化合物である請求項 1 または 4 記載の発光素子。

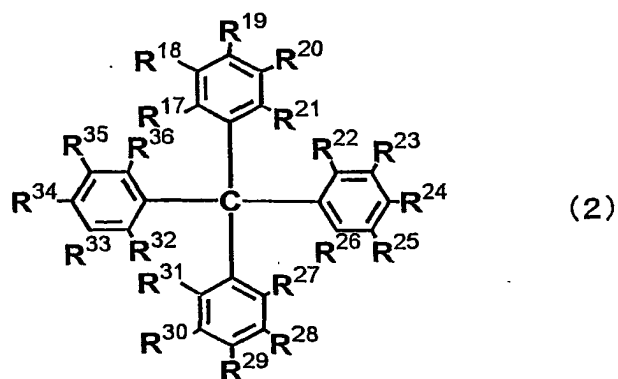
8. 該発光層が少なくとも 2 種類の有機化合物から構成される請求項 1 または 4 記載の発光素子。
25

9. 一般式 (1) で表されるスピロ系化合物。



A¹, A² はそれぞれ単結合、置換あるいは無置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル鎖、ケトン鎖、置換あるいは無置換のアミノ鎖の中から選ばれる。ただし A¹ ≠ A² である。Z は炭素またはケイ素を表す。R¹ ~ R⁶ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサン基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

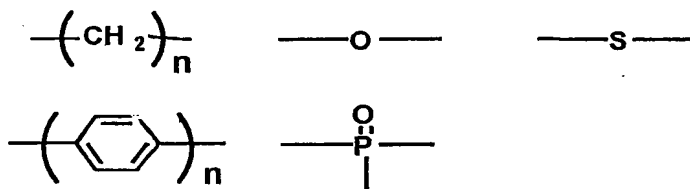
10. 一般式 (2) で表されるテトラフェニルメタン誘導体



$R^{17} \sim R^{36}$ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^{17} \sim R^{36}$ のうち少なくとも 1 つは一般式 (3) で表される置換基から選ばれる。



- 10 X は単結合もしくは下記から選ばれ、Ar は縮合芳香環、複素芳香環を表す。X がリンオキサイドの場合は Ar は芳香族炭化水素、複素芳香環を表す。



n は自然数を表す。

- 15 11. 請求項 1 または 4 記載の発光素子がマトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示されたディスプレイ。

要 約 書

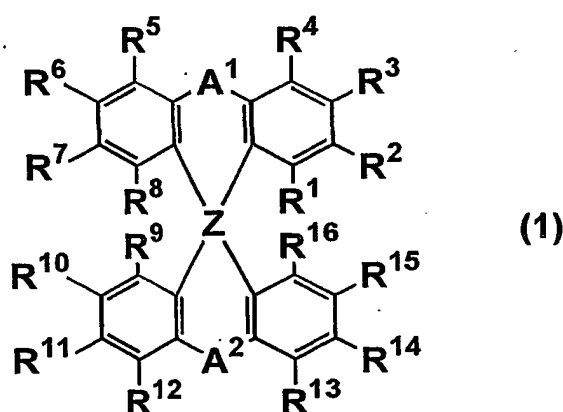
本発明の発光素子は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が下記 (a) ~ (d) で示された化合物の

5 少なくとも 1 種を有することを特徴とする発光素子に関する。

(a) 1, 7-フェナントロリン骨格を複数個有する化合物

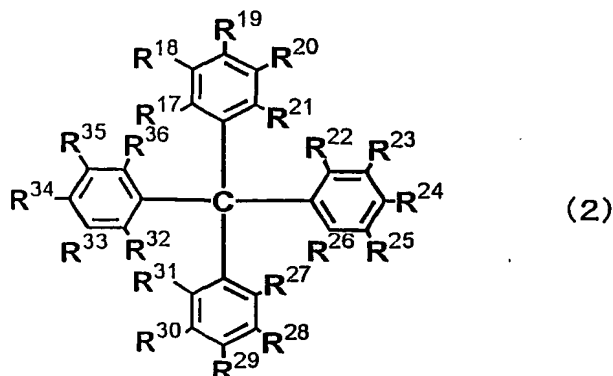
(b) ベンゾキノリン誘導体

(c) 一般式 (1) で表されるスピロ系化合物



- 10 A^1 , A^2 はそれぞれ単結合、置換あるいは無置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル鎖、ケトン鎖、置換あるいは無置換のアミノ鎖の中から選ばれる。ただし $A^1 \neq A^2$ である。Z は炭素、ケイ素を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ は
- 15 水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

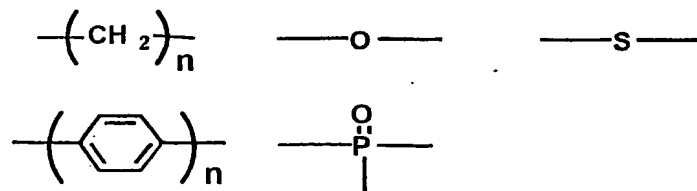
(d) 一般式 (2) で表されるテトラフェニルメタン誘導体



$R^{17} \sim R^{36}$ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、
 5 アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^{17} \sim R^{36}$
 10 のうち少なくとも1つは一般式 (3) で表される置換基から選ばれる。



X は単結合もしくは下記から選ばれ、Ar は縮合芳香環、複素芳香環を表す。
 X がリンオキシドの場合は Ar は芳香族炭化水素、複素芳香環を表す。



n は自然数を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05B 33/22, 33/14, C09K 11/06, C07D 311/96, 471/04, 405/14, 409/14,
413/14, 417/14, 407/14, 335/12, 235/02, 221/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05B 33/22, 33/14, C09K 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-273863 A (Toyota Central Res. & Dev. Lab., Inc.), 08 October, 1999 (08.10.1999), Full text; abstract (Family: none)	1-3, 5 6-8, 11 4
X	WO 00/03565 A1 (Fed Corporation), 20 January, 2000 (20.01.2000), Full text (Family: none)	1, 10
X	JP 2000-508686 A (Hoechst Aktiengesellschaft), 11 July, 2000 (11.07.2000), page 25, working example 2 & WO 97/39045 A1	9
Y	JP 11-312589 A (TDK Corporation), 09 November, 1999 (09.11.1999), Claim 1; column 3, lines 7 to 34 (Family: none)	6, 8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2002 (07.02.02)

Date of mailing of the international search report
19 February, 2002 (19.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-329734 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 30 November, 1999 (30.11.1999), Claim 1 (Family: none)	6, 8, 11
Y	JP 9-232077 A (Sony Corporation), 05 September, 1997 (05.09.1997), Claims; column 8, lines 9 to 11 (Family: none)	7-8, 11
Y	JP 2000-68055 A (TDK Corporation), 03 March, 2000 (03.03.2000), Claims 1 to 7 & EP 982411 A	7-8, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10214

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet.)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10214

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

There is the statement "having at least one of the following compounds (a) to (d)." However, it is not considered that all the alternative members belong to the compounds regarded as a group of compounds. The reasons are as follows.

(1.) The compounds (a) and (b) have the common property of transporting electrons. However, the compounds (c) and (d) are not considered to have electron-transporting properties when used alone. All the alternative members are not hence considered to have a common property or activity.

(2.) The compounds are not considered to have a common structure.

(3.) As shown in (1) above, the compounds are expected not to have the same function from the knowledge of the technical field to which the invention relates, i.e., luminescent elements.

Consequently, claim 1 of this application does not satisfy the requirement as provided for in Rule 13.2 concerning technical relationship and an identical or corresponding special technical feature.

Claims 9 and 10 involve an extremely large number of compounds. However, the compounds which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the compounds claimed.

A search was hence made with respect to the part which is supported by and disclosed in the description, i.e., compounds shown in the Examples.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B 33/22, 33/14, C09K 11/06,
C07D 311/96, 471/04, 405/14, 409/14, 413/14, 417/14, 407/14, 335/12, 235/02, 221/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B 33/22, 33/14, C09K 11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGSTRY (STN)
CAPlus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 11-273863 A (株式会社豊田中央研究所) 1999. 10. 08, 全文, 要約 (ファミリーなし)	1-3, 5 6-8, 11 4
X	WO 00/03565 A1 (FED CORPORATION) 2000. 01. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 02. 02

国際調査報告の発送日

19.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子

3 X

9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3371

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-508686 A (ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ トイチュメント・バーエム・ハー・ウント・コンパニー・カーゲー) 2000.07.11, 第25頁実施例2 & WO 97/39045 A1	9
Y	JP 11-312589 A (ティー・ディー・ケイ株式会社) 1999.11.09, 請求項1, 第3欄7行-34行 (ファミリーなし)	6, 8, 11
Y	JP 11-329734 A (三菱化学株式会社) 1999.11.30, 請求項1 (ファミリーなし)	6, 8, 11
Y	JP 9-232077 A (ソニー株式会社) 1997.09.05, 特許請求の範囲, 第8欄9行-11行 (ファミリーなし)	7-8, 11
Y	JP 2000-68055 A (ティーディーケイ株式会社) 2000.03.03, 請求項1-7 & EP 982411 A	7-8, 11

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

「下記(a)～(d)で示された化合物の少なくとも1種を有する」と記載されているが、
(1) (a), (b)は電子輸送性という共通の性質を有するものの、(c), (d)を単独で用いた化合物が電子輸送性を有するとは認められないから、全ての択一的記載が共通の性質又は活性を有するとは認められない
(2) 共通する構造を有するものとは認められない
(3) 上記(1)に示したように、発光素子という当該発明の技術分野の知識から同様に作用するとも予測できないから、一群のものとして認識される化合物群にすべての択一的記載が属するとは認められない。よって、本願の請求の範囲1は、規則13.2に定める技術的な関係及び同一又は対応する特別な技術的特徴の要件を満たしていない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 9, 10 は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT 6 条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、すなわち、実施例に記載のものについて行った。

THIS PAGE BLANK (USPTO)